



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**PŘÍPRAVA BEZOLOVNATÝCH PIEZOKERAMICKÝCH
MATERIÁLŮ POMOCÍ NEKONVENČNÍCH SLINOVACÍCH
METOD**

PREPARATION OF THE LEAD-FREE PIEZOCERAMIC BY NON-CONVENTIONAL SINTERING
METHODS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Maroš Sršeň

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP

BRNO 2021

Zadaní bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství

Student: **Maroš Sršeň**

Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: Materiálové inženýrství

Vedoucí práce: **Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED
IGIP**

Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava bezolovnatých piezokeramických materiálů pomocí nekonvenčních slinovacích metod

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Bezolovnaté piezokeramické materiály na bázi $K_{0,5}Nb_{0,5}NbO_3$ (KNN) jsou slibnými kandidáty pro nahrazení současných olovnatých piezokeramických materiálů. Vývoj těchto materiálů je ovšem složitý, díky velké citlivosti těchto materiálů na slinovací podmínky. V rámci této bakalářské práce bude KNN keramika připravována z prášku vyrobeného sol–gel metodou a slinována pomocí nekonvenčních zařízení, jako je např. Spark Plasma Sintering. Právě použití zařízení Spark Plasma Sintering umožňuje přímý ohřev keramického polotovaru pomocí průchodu el. proudem, zařazení vysokého tlaku a vysoké rychlosti ohřevu. Tyto parametry se zdají být pro přípravu hutné keramiky tohoto složení klíčové. Na druhou stranu ale při slinování metodou Spark Plasma Sintering může vést ke kontaminaci vzorku uhlíkem, který znehodnocuje piezokeramické vlastnosti výsledného tělesa. Úkolem studenta tedy bude zjistit optimální podmínky pro přípravu hutného tělesa z KNN keramiky s co nejlepšími piezokeramickými charakteristikami.

Cíle bakalářské práce:

- Rešerše na téma bezolovnatých piezoelektrických keramických materiálů.
- Provedení slinovacích experimentů v zařízení Spark Plasma Sintering.
- Vyhodnocení dosažených vlastností.

Seznam doporučené literatury:

GERMAN, R. M. Sintering theory and practice. New York: Wiley, 1996. ISBN 0-471-05786-x.

CARTER, C. B. and M. G. NORTON. Ceramic materials: science and engineering. New York:

Springer, 2007. ISBN 0-387-46270-8.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.	doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
ředitel ústavu	děkan fakulty

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA:

SRŠEŇ, Maroš. *Příprava bezolovnatých piezokeramických materiálů pomocí nekonvenčních slinovacích metod*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/129679>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Václav Pouchlý.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne, a že som uviedol všetky použité zdroje informácií.

V Brne dňa 15.5.2021

.....

podpis autora: Maroš Sršeň

ABSTRAKT

Keramické materiály, ktoré vykazujú piezoelektrické vlastnosti majú v súčasnej dobe celú radu využití v rôznych priemyselných odvetviach, ako napríklad v automobilovom priemysle alebo informačných technológiách. Najlepšími keramickými piezoelektrikami sú v súčasnej dobe materiály na báze olova, avšak tieto materiály vykazujú značnú toxicitu. Táto skutočnosť viedla k potrebe nájdenia zdravotne bezpečných a pre životné prostredie nezávadných materiálov na báze bezolovnatých piezoelektrických materiálov. Medzi týmito materiálmi sa ako dobrý kandidáti ukazujú materiály na báze KNN. Ich príprava však má svoje špecifikácie, a preto využitie konvenčných metód spekania nemusí viesť k požadovaným výsledkom. Práve z tohto dôvodu sa v posledných rokoch dostal do popredia výskum prípravy týchto materiálov pomocou nekonvenčných metód spekania- technik, ktoré k spekaniu využívajú elektrický prúd. Jednou z týchto metód je metóda Spark Plasma Sintering, ktorá je preto v posledných rokoch intenzívne skúmaná.

V rámci experimentálnej časti práce boli pripravené keramické telesá na báze KNN. Spekanie prebehlo konvenčnou metódou s použitím laboratórnej pece, aj nekonvenčnou metódou Spark Plasma Sintering a výsledky boli porovnané. Pri spekaní obidvomi metódami boli získané kompaktné keramické telesá s vysokou relatívnou hustotou. Podarilo sa preukázať, že metódou Spark Plasma Sintering je možné pripraviť bezolovnaté piezoelektrické materiály, s vysokou relatívnou hustotou za pomerne krátky čas. Taktiež bolo potvrdené, že metóda Spark Plasma sintering má oproti konvenčným metódam spekania viaceré výhody, a že získané keramické telesá vykazujú pri spekaní touto metódou vyššiu relatívnu hustotu.

KLÚČOVÉ SLOVÁ:

Spark Plasma Sintering, KNN, piezoelektrické vlastnosti, schopnosť spekania.

ABSTRACT

Ceramic materials that exhibit piezoelectric properties currently have a variety of uses in various industries, such as the automotive industry or information technology. Lead-based materials are currently the best ceramic piezoelectrics, but these materials show considerable toxicity. This has led to the need to find health-safe and environmentally friendly materials based on lead-free piezoelectric materials. Among these materials, KNN-based materials prove to be good candidates. However, their preparation has its own specifications, and therefore the use of conventional sintering methods may not lead to the desired results. It is for this reason that research into the preparation of these materials using unconventional sintering methods that use electric current for sintering has come to the fore in recent years. One of these methods is the Spark Plasma Sintering method, which has therefore been intensively researched in recent years.

Within the experimental part of the work, ceramic bodies based on KNN were prepared. Sintering was performed by a conventional method using a laboratory oven, as well as by an unconventional Spark Plasma Sintering method, and the results were compared. Compacting ceramic bodies with high relative density were obtained by sintering by both methods. It has been shown that the Spark Plasma Sintering method can be used to prepare lead-free piezoelectric materials with a high relative density in a relatively short time. It has also been confirmed that the Spark Plasma sintering method has several advantages over conventional sintering methods, and that the ceramic bodies obtained have a higher relative density when sintered by this method.

KEY WORDS:

Spark Plasma Sintering, KNN, piezoelectric properties, sintering ability.

POĎAKOVANIE

Rád by som sa touto cestou poďakoval všetkým, ktorí mi pomohli pri vypracovaní ako teoretickej, tak praktickej časti bakalárskej práce. Osobitě ďakujem by som rád vyjadril Ing. Václavovi Pouchlému, Ph.D., ING-PAED IGIP, za jeho odborné vedenie, rady, čas a samozrejme znalosti, ktoré mi poskytoval v procese písania práce. Ďalej pracovníkom výskumného centra CEITEC za rady pri práci na vedeckých zariadeniach. Tiež by som sa rád poďakoval doc. Ing. Kláre Částkovej Ph.D. za syntézu prášku použitého v experimentálnej časti práce.

Obsah

Úvod	1
Ciele práce	3
TEORETICKÁ ČASŤ	4
1. Technológie prípravy keramických materiálov	4
1.1 Syntéza keramického prášku	4
1.2 Úprava prášku	5
1.3 Tvarovanie keramických polotovarov	5
1.4 Proces odstránenia spojiva	7
1.5 Spekanie	8
2. Metódy spekania	8
2.1 Konvenčné metódy spekania	8
2.2 Nekonvenčné metódy spekania	10
2.3 SPS	12
2.3.1 Princíp SPS	12
2.3.2 Vplyv rýchlosti ohrevu v SPS	12
2.3.3 Vplyv prúdu v SPS	13
2.3.4 Vplyv plazmy v SPS	14
2.3.5 Vplyv Tlaku v SPS	15
3. Piezoelektrický jav	17
3.1 Predpoklady vzniku piezoelektrického javu	17
3.2 Mechanizmus	17
3.3 Výskyt piezoelektrických materiálov v kryštáloch	18
3.4 Využitie piezoelektrických vlastností	18
3.5 Piezoelektrické materiály	18
3.5.1 Piezoelektrický jav v polyméroch	18
3.5.2 Piezoelektrický jav v monokryštáloch	19
3.5.3 Piezoelektrický jav v keramických materiáloch	19
4. Keramika na báze $K_xNa_{1-x}NbO_3$	20
4.1 Vlastnosti	20
4.2 Vplyv dopovania na piezoelektrické vlastnosti	21
5. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	24
5.1 Príprava prášku	24
5.2 Spekanie metódou SPS	24
5.3 Referenčné vzorky	25
5.3 Meranie hustoty	26
5.4 Meranie piezoelektrických vlastností	26

6. Výsledky a diskusia.....	27
6.1 Výsledky prípravy vzoriek metódou SPS.....	27
6.2 Výsledky merania Hustoty	27
6.3 Výsledky merania piezoelektrických vlastností	30
7. Záver.....	33
Bibliografia.....	34

Úvod

Keramika je definovaná ako kryštalická anorganická nekovová látka, vyrábaná tepelným spracovaním. Keramika sa potom vyznačuje typickými vlastnosťami, ako je vysoká tvrdosť a pevnosť, krehkosť, nízka hustota a tepelná vodivosť. Keramické materiály môžeme rozdeliť na tradičné a pokročilé. Tradičné keramické materiály sú vyrábané zo surovín, ktoré možno nájsť voľne v prírode, a tieto sú pre použitie len čiastočne upravované, a aj po vypálení sa vyznačujú vysokou heterogenitou kryštálov, výrazným podielom sklenej fázy a vysokou porozitou. Ide napríklad o tehly, dlaždice alebo porcelán. Pokročilé keramické materiály sú pripravované z čistých práškových chemikálií, vďaka čomu majú oproti tradičnej keramike vhodnejšiu mikroštruktúru, definované chemické zloženie, a preto aj lepšie mechanické, chemické a fyzikálne vlastnosti. Pokročilé keramické materiály pripravované modernými metódami (napr. metódami, ktoré využívajú elektrický prúd pre aktiváciu procesu spekania) prinášajú nový pohľad na definíciu keramických materiálov a umožňujú prípravu keramik so širokou škálou užitočných vlastností, vďaka čomu je v dnešnej dobe obrovský rozsah možností využitia keramických materiálov, napríklad v letectve, medicíne alebo komunikačných zariadeniach. Piezoelektrické keramické materiály sú jedným z druhov pokročilých keramik. Intenzívny výskum piezoelektrických materiálov začal v období druhej svetovej vojny v USA, Sovietskom zväze a Japonsku. Dôvodom bol úspech Langevina a kolektívu počas prvej svetovej vojny, ktorým sa podarilo vyvinúť piezoelektrický ultrazvukový prevodník, ktorý otvoril možnosti využitia piezoelektrických materiálov v podvodných aplikáciách, ako aj na poli mikrofónov, akcelerometrov atď. (1). V roku 1935 objavili Bush a Scherrer piezoelektrické vlastnosti v KH_2PO_4 (KDP), a tento materiál sa stal prvou väčšou skupinou medzi piezoelektrickými materiálmi (2). Medzi rokmi 1940 a 1950 bol objavený materiál $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT). Jeho objav predstavoval dôležitý míľnik pri výskume piezoelektrických materiálov, pretože materiály na báze PZT vykazujú vysoké piezoelektrické a dielektrické vlastnosti.

Piezoelektrické keramické materiály sú už radu rokov žiadaným artiklom v automobilovom priemysle, informačných technológiách alebo pri výrobe medicínskeho náčinia, a to pre ich nízku hmotnosť a piezoelektrické vlastnosti. V minulosti boli hlavnými zástupcami týchto materiálov využívané predovšetkým materiály na báze PZT, avšak tieto obsahovali olovo, ktoré je toxické. Z toho dôvodu je v posledných rokoch snaha nájsť ich náhradu vo forme bezolovnatých piezokeramických materiálov, s cieľom zaistiť ich zdravotnú nezávadnosť aj pre zamedzenie toxicity voči životnému prostrediu. Ako jeden z vhodných materiálov sa ukazujú materiály na báze $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (KNN).

Aby bolo možné dosahovať žiadaných vlastností, bolo nevyhnutné viesť výskumy, ktoré by proces prípravy keramiky optimalizovali, a práve z toho dôvodu je v posledných rokoch kladený dôraz na spekanie keramických materiálov za prítomnosti elektrických a tepelných polí, medzi ktoré patrí metóda SPS (Spark Plasma Sintering). Tieto metódy spekania prinášajú radu výhod, oproti konvenčným metódam spekania, a to predovšetkým v oblastiach rýchlosti ohrevu, znižovaniu teploty spekania a taktiež znižovaniu času potrebného na spečenie keramického polotovaru, čo je veľmi dôležité z hľadiska úspory energie a znižovania výrobných nákladov. Metóda SPS taktiež umožňuje spojiť do jedného kroku operácie tvarovania telesa a spekania, čo prináša predovšetkým časovú úsporu. Okrem toho je dôležité obzvlášť na poli piezoelektrických keramik, aby pri procese spekania nedochádzalo ku kontaminácii telesa, či nežiadúcej volalite, teda odparenie nejakej z komponent, a bola tak zachovaná stechiometria výsledného produktu. SPS metóda sa v tomto smere ukazuje ako vhodná metóda z hľadiska možnosti regulácie rýchlosti ohrevu a tlaku, počas celého procesu spekania. Hoci pri nej dochádza ku kontaminácii vzorky uhlíkom, spôsobenej grafítovou formou, uhlík možno z telesa odstrániť procesom žihania.

Ciele práce

Cieľom práce je štúdium vlastností bezolovnatých piezoelektrických keramických materiálov, ich spekania a vlastností týchto materiálov dosahovaných pri nekonvenčných metódach spekania.

Tento cieľ má byť dosiahnutý rešeršnou prácou na tému bezolovnaté piezoelektrické materiály, ktorá obsahuje metódy prípravy keramického prášku a proces spekania na zariadení SPS. Overenie teoretických znalostí získaných v rešeršnej časti bude podložené experimentálnou časťou, ktorá obsahuje prípravu bezolovnatého piezoelektrického materiálu na báze KNN. Ako zariadenie pre spekanie tohto materiálu bude použité zariadenie SPS. Na získaných vzorkách bude po spekaní nameraná hustota, v korelácii s použitými parametrami spekania, ako výška teploty spekania, rýchlosť ohrevu, prípadne použitý mechanický tlak alebo čas výdrže na teplote.

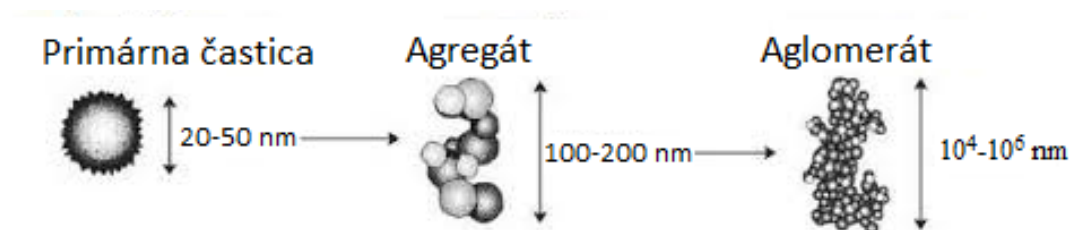
TEORETICKÁ ČASŤ

1. Technológie prípravy keramických materiálov

Príprava keramického telesa pozostáva zo syntézy keramického prášku, tvarovania (odstránenia spojiva) a následného spekania.

1.1 Syntéza keramického prášku

Keramické prášky sa pripravujú reakciou zo vstupných chemikálií. Pri príprave keramického prášku je nevyhnutné dbať na čistotu vstupných chemikálií, ďalej na vlhkosť (v prípade že sa jedná o syntézu vo vodnom prostredí) a hrubosť jeho častíc, aby bol výsledný produkt čo najhomogénnejší. Prípravu prášku možno rozdeliť podľa typu reakcie na tri základné typy, menovite syntézou v pevnej, kvapalnej alebo v plynnej fáze (3) (4). Vzniknutý prášok pozostáva z primárnych častíc, agregátov a aglomerátov. Agregátom sa označuje zoskupenie primárnych častíc spojených navzájom kovalentnými väzbami. Aglomerátom sa označuje zoskupenie agregátov alebo primárnych častíc, ktoré sú medzi sebou vo veľkom množstve prepojené slabými Van der Waalsovými silami (5).



Obr. 1 rozdiel medzi primárnou časticou, agregátom a aglomerátom

Syntéza v pevnej fáze (solid-state synthesis)

Najjednoduchším spôsobom ako pripraviť materiály syntézou v pevnej fáze je priama reakcia zložiek za vysokých teplôt. Rýchlosť reakcie závisí na rýchlosti difúzie iónov reaktantov, rýchlosti nukleácie a kontaktnom povrchu medzi reagujúcimi látkami. Výsledkom tejto syntézy je homogénne práškové teleso. Obmedzeniami syntézy v pevnej fáze sú slabá difuzivita v pevnej fáze a fakt, že môže byť limitovaná fázovým diagramom, čo znamená, že reakcia nemusí prebehnúť úplne, produkty získané reakciou môžu byť nehomogénne a môže tiež dochádzať k strate niektorých reaktantov. Výhodou tohto procesu je jeho nenáročnosť a nízka cena (6).

Syntéza v plynnej fáze

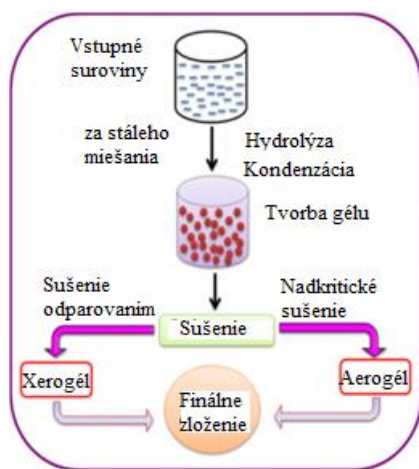
Do tejto metódy spadajú napríklad techniky chemickej kondenzácie pár, alebo syntéza nízkotlakovým plameňom. Metóda chemickej kondenzácie pár je založená na privedení reaktantov v plynnej fáze do teplostenného reaktora, za podmienok podporujúcich nukleáciu častíc výsledného prášku vo forme tenkého filmu na stenách. Vstupné suroviny môžu byť v plynnom, pevnom či kvapalnom skupenstve, ale do reaktora sú privádzané vo forme pár. Metóda chemickej kondenzácie pár umožňuje prípravu dopovaných, alebo aj multikomponentných nanopráškov vďaka možnosti použitia viacerých reaktantov.

Táto metóda umožňuje výrobu veľmi jemných nanopráškov, a dosahuje sa pri nej veľkej úspory času (7). Nevýhodou syntézy v plynnom stave je náročnosť procesu evaporizácie niektorých reaktantov.

Syntéza v kvapalnej fáze

Jednou zo známych metód je koprecipitačná syntéza, ktorá je založená na zrážaní precipitátov kovových solí v roztoku, ktorý sa zmiešava so zrážacím činidlom.

Medzi najznámejšie techniky syntéz v kvapalnej fáze ďalej patrí metóda sol-gel, ktorej princípom je rozpúšťanie organicko-kovových zlúčenín v rozpúšťadle, následné odparovanie kvapalnej zložky roztoku a jeho kalcinácia (vypaľovanie), s cieľom získať jemný prášok. Výhodou tejto metódy oproti ostatným metódam je nízka potrebná teplota a možnosť syntézy jemného prášku s veľkým merným povrchom (6).



Obr. 2 princíp metódy sol-gel (8)

1.2 Úprava prášku

Prášky sú bezprostredne po ich syntéze nehomogénne, a to práve z dôvodu vzniku hrubých zhlukov prášku ako sú agregáty alebo aglomeráty. Vo všeobecnosti platí, že čím menší rozmer práškových častíc, tým vyššia je hnacia sila pre spekanie, a to z dôvodu veľkého merného povrchu. Podľa potreby sa teda prášky ďalej upravujú mletím alebo preosievaním s cieľom dosiahnuť homogénnu veľkosť práškových častíc. K mletiu sa používajú mlecie zariadenia ako napríklad attritor, guľový alebo planétový mlyn, kde sa okrem prášku pridáva do nádoby médium (napr. etanol) a samotný proces mletia zabezpečujú tvrdé guľičky. Nádoba aj guľičky sa volia s ohľadom na použitý prášok tak, aby nedošlo ku kontaminácii prášku (3).

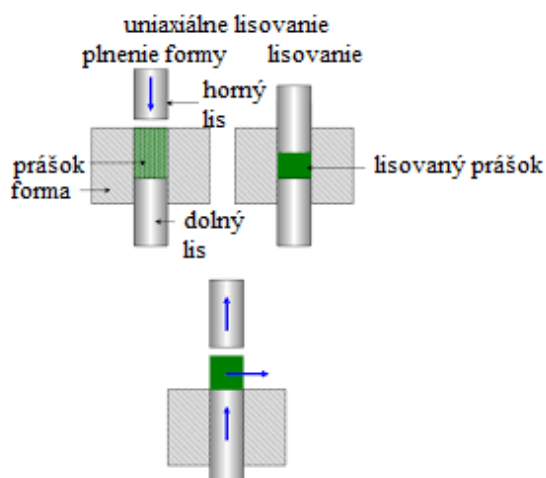
1.3 Tvarovanie keramických polotovarov

Je proces, pri ktorom sa práškové teleso zhutňuje do keramického polotovaru (green body- GB). (9) Pri niektorých technikách prípravy keramického telesa je možné tento krok vynechať, nakoľko prebieha zároveň so spekacím procesom.

Lisovanie za studena

Keramický prášok sa umiestni do formy, a tá je následne vložená do uniaxiálneho lisu. Proces lisovania sa uskutočňuje pohybom razníku a na prášok pôsobí jednosmerný tlak. Táto metóda

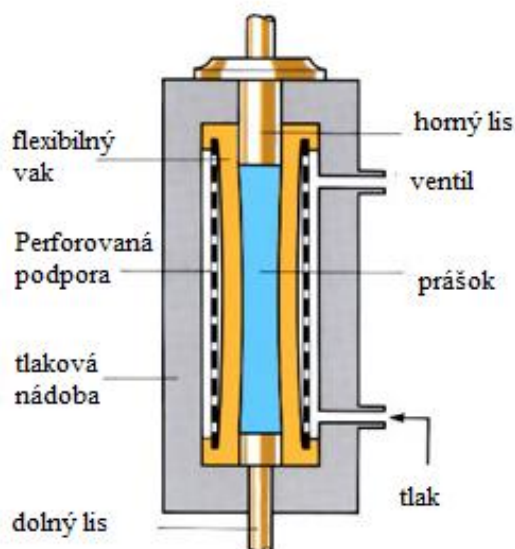
nachádza uplatnenie pri výrobe jednoduchých tvarov, a jej výhoda spočíva predovšetkým v jej jednoduchosti. Metóda lisovania za studena sa nehodí na výrobu tvarovo zložitých polotovarov (10).



Obr. 3 schéma lisovania za studena (11)

Izostatické lisovanie za studena (CIP)

Táto metóda spočíva v lisovaní keramického prášku v kvapalnom médiu (voda alebo olej). Princíp metódy je založený Pascalovom zákone, kde na prášok pôsobí vonkajší tlak zo všetkých strán. Sú známe dva typy CIP. Prvým je tzv. mokrý vak, kedy je práškový polotovár vložený do ohybnej formy a následne vložený do média na báze vody alebo oleja. Druhým typom je suchý vak, kde je vak zakotvený vo vnútri tlakovej nádoby. V oboch prípadoch je nevyhnutné, aby práškové teleso zostalo aj po ukončení procesu suché (12).



Obr. 4 schéma CIP- cold isostatic pressing, metóda suchého vaku (13)

Elektroforetická depozícia

Elektroforetická depozícia je metóda prípravy keramického polotovaru pomocou jednosmerného prúdu. Pri tejto metóde dochádza k rozmiestneniu práškových častíc v suspenzii, v ktorej pomocou elektrického poľa dochádza k pohybu častíc a vďaka opačnému náboju ich následnému ukladaniu na jednej z elektród, kde vytvoria usadeniu. Nasleduje vysušenie a odstránenie elektródy. Týmto procesom možno vytvárať vrstvené materiály, tenké filmy či povlaky. Metóda nie je vhodná pre prípravu tvarovo zložitých dielov (14).

Injekčné vstrekovanie

Pri tejto metóde je keramický prášok pred samotným tvarovaním zmiešaný so spojivom, ktorým je obvykle nízkotaviteľný polymér, a následne je táto zmes vstrekováná do dutiny formy pomocou skrutky otáčajúcej sa vo valci. Po vstreknutí zmesi nasleduje chladnutie a následné odobratie práškového telesa z formy, a potom odstránenie spojiva. Odstránenie spojiva prebieha buď jeho chemickým rozpúšťaním alebo tepelnou cestou, teda zahrievaním telesa nad teplotu tečenia spojiva. Je nevyhnutné, aby sa pri tomto procese spojivo premenilo na zmes plynov, ktoré už kapilárne sily neudržia v póroch telesa, a môžu z telesa uniknúť. Metóda je využívaná pri výrobe súčiastok so zložitými tvarmi (15). Nevýhodou procesu injekčného vstrekovania je náročné odstraňovanie spojiva, pri ktorom môže dochádzať k poškodeniu polotovaru.

Vytlačovanie

Metóda využíva skrutku alebo piest na vytlačovanie zmesi keramického prášku a spojiva cez trysku, ktorá má tvar požadovaného telesa. Touto metódou sa pripravujú podlhovasté keramické telesá s pravidelným tvarom prierezu (5).

Metóda gel casting

Pri tejto metóde sa ako spojivo keramického prášku využíva nízkoviskóznym polymérny roztok. Takto získaná kašovitá hmota sa následne naleje do formy, v ktorej po primiešaní aktivátoru dochádza k polymerizácii monoméru, čím vzniká gél, ktorý viaže častice prášku do silnej homogénnej siete. Proces je vhodný pre výrobu tvarovo zložitých telies (9). Nevýhodou procesu je časová náročnosť a problematické odstraňovanie spojiva. Pri jeho odstraňovaní sa uvoľňuje z organických zlúčenín veľké množstvo molekúl CO_2 . Molekuly CO_2 majú veľký objem, a pri procese vyparovania z polotovaru môžu spôsobiť jeho porušenie.

1.4 Proces odstránenia spojiva

Tento proces je dôležitým medzikrokom medzi tvarovaním prášku a samotným spekaním a to z toho dôvodu, že pokiaľ by zostatkové kvapaliny, obsiahnuté v keramickom polotovare, alebo spojivo neboli dôsledne odstránené, pri procese spekania by v dôsledku vysokých teplôt mohlo dochádzať k ich odparovaniu a následnej k tvorbe defektov na keramickom telese, či dokonca k jeho rozpadu. Vďaka medziatomárnym väzbovým silám nedochádza po vysušení k rozpadu keramického telesa, ale môže dochádzať k zmene rozmerov v dôsledku zmrštenia. Tento proces prebieha napríklad pod UV lampou, alebo v sušiarňi. Výhodou sušiarne je predovšetkým ten fakt, že v nej možno presne nastaviť výšku sušiacej teploty a teleso umiestnené v jej vnútri nie je vystavené okolitému prostrediu (8). Pokročilé metódy spekania (ako napríklad metóda SPS), pri ktorých prebieha proces tvarovania súčasne s procesom spekania, nepotrebujú tento medzikrok, nakoľko pri tvarovaní telesa nie je použité žiadne spojivo (14).

1.5 Spekanie

Proces spekania je tepelne aktivovaný proces, pri ktorom dochádza k zhutňovaniu keramického práškoveho telesa pri teplote nižšej ako teplota tavenia. Proces je obvykle sprevádzaný znižovaním pórovitosti, vďaka čomu dochádza k zmenšovaniu objemu telesa. Spekanie možno vo všeobecnosti rozdeliť na tri druhy:

1. Spekanie v pevnej fáze, pri ktorom zostávajú všetky komponenty prášku v pevnom stave počas celého procesu spekania (16).
2. Spekanie v kvapalnej fáze, pri ktorom dochádza k tvorbe viskózneho eutektika s nízkou teplotou topenia. Vzniknutá kvapalná fáza vyplní póry pôvodného green body (GB) (17).
3. Reaktívne spekanie, pri ktorom je zhutňovací proces zabezpečovaný vznikom chemickej zlúčeniny, ktorá vzniká reakciou dvoch a viacerých zložiek (18).

2. Metódy spekania

Technológie spekania možno rozdeliť na dve skupiny a sice konvenčné metódy a nekonvenčné metódy. Pri konvenčných metódach prebieha ohrev práškoveho telesa v uzavretých peciach. Ohrev prebieha od povrchu telesa do jeho jadra. Z hľadiska využitia tepla sú tieto metódy veľmi neefektívne, nakoľko je veľké množstvo tepla spotrebované na ohrev celého priestoru pece. Ich využitie má svoje opodstatnenie v nepretržitých prevádzkach, kedy nedochádza medzi jednotlivými procesmi k vypínaniu a chladeniu pece.

Oproti tomu, nekonvenčné metódy využívajú na spekanie externé sily, predovšetkým elektrickú energiu. Pri týchto technikách sa dosahuje vysokej energetickej a časovej úspory, a práve vďaka tomu sú v dnešnej dobe intenzívne skúmané a využívané na prípravu pokročilých keramických materiálov. Jednou z metód aktivácie procesu spekania je využitie elektrického prúdu. Hoci súčasné využitie tohto prístupu je obmedzené možnosťou využitia komerčného zariadenia, jeho korene siahajú do starších dôb. Už patenty z doby 1933 (19) (20) opisovali spôsoby využitia metód spekania, pri ktorých bol využívaný elektrický výboj alebo prúd, ako prostriedok pre spekanie práškov, alebo kovov. V posledných desaťročiach vzniklo niekoľko metód spekania, ako "plasma-assisted sintering" (PAS) (21), "pulsed electric current sintering" (PECS) (22), "electroconsolidation" tiež známe ako electric pulse assisted consolidation (EPAC) (23) alebo "spark plasma sintering" (SPS) (24).

2.1 Konvenčné metódy spekania

Spekanie bez využitia tlaku

Pri metóde beztlakového spekania je kompaktné keramické práškové teleso zahrievané konštantnou rýchlosťou ohrevu na cieľovú teplotu, na ktorej je ponechané po dobu potrebnú pre úplné spečenie polotovaru. Z hľadiska náročnosti sa jedná o najjednoduchšiu techniku, pri ktorej nie je teleso počas spekania vystavené externému tlaku.

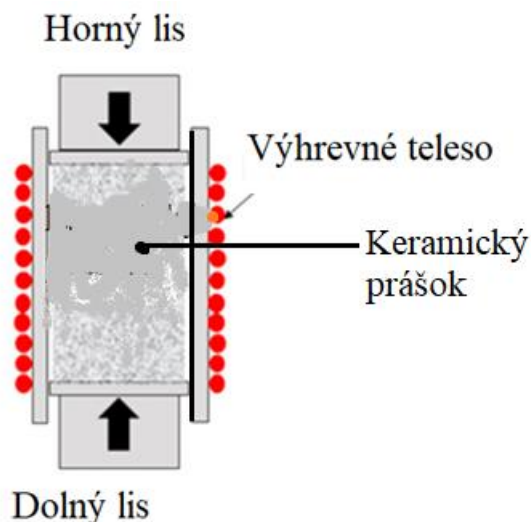
Spekanie s využitím tlaku

Mechanický tlak sa pri spekaní keramických telies aplikuje za účelom zvyšovania hustoty výsledného produktu, pri potrebe znižovania teploty spekania.

Medzi známe metódy spekania s využitím tlaku patria metóda hot pressing (HP) a hot isostatic pressing (HIP)

Hot pressing

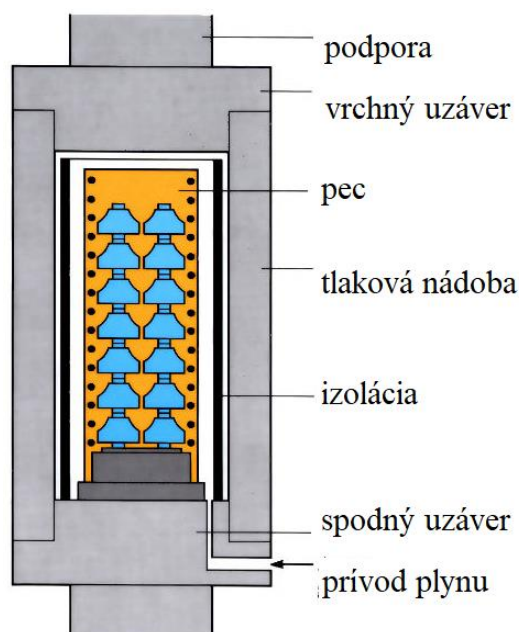
Metóda lisovania za tepla (HP) je metóda spekania prášku pri pôsobení jednoosého tlaku za vysokých teplôt. Pri tejto technike musí byť zaistené, aby časti lisu, ktoré sú v kontakte s práškom boli vyrobené z materiálu, ktorý nebude s práškom reagovať pri akýchkoľvek teplotách. Metóda je vhodná na prípravu tvarovo jednoduchých telies. Často je po procese nutné výrobok obrúsiť, aby dosiahol požadované tolerancie.



Obr. 5 schéma Hot pressing (HP) (25)

Hot isostatic pressing

Metóda izostatického lisovania za tepla (HIP) je technikou zhutňovania keramického telesa za vysokých teplôt (v rozmedzí 1000 až 2000 °C) za pôsobenia izostatického tlaku rádovo v desiatkach až stovkách MPa. Tlakové médium pri tejto metóde je obvyčajne argón. Pôsobením izostatického tlaku a teploty pri spekaní dochádza v pôvodne poróznom materiáli k postupnému odstraňovaniu pórov až do ich vymiznutia. Práškové teleso je pred procesom spekania upravené tvarovaním a počas spekania nedochádza k zmene tvaru, a teda sa výsledný výrobok tvarovo nelíši od predzhutneného polotovaru.



Obr. 6 schéma hot isostatic pressing (HIP) (25)

Pri spekaní obidvomi metódami dochádza k nadmernému rastu zrna, čo má za následok zhoršovanie výsledných vlastností keramického telesa (25).

2.2 Nekonenčné metódy spekania

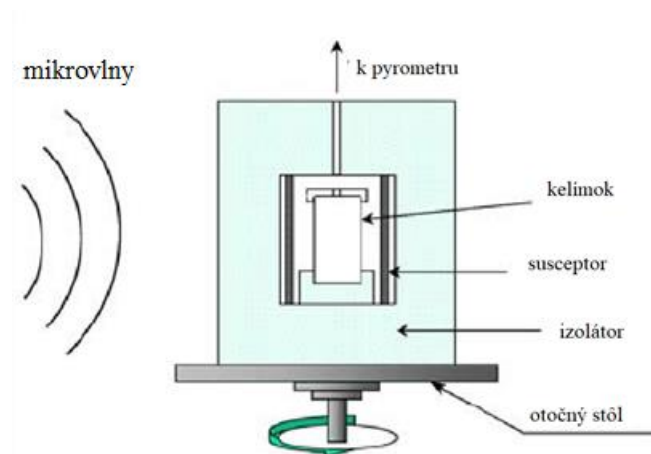
Medzi najperspektívnejšie súčasné nekonvenčné metódy v príprave pokročilých keramických materiálov patria v dnešnej dobe predovšetkým metódy prúdom aktivovaného spekania, najmä microwave sintering, flash sintering a spark plasma sintering (SPS).

Prúdom aktivované spekanie

Hnacou silou výskumu prúdom aktivovaného spekania je fakt, že táto metóda vykazuje značné výhody, oproti konvenčným metódam spekania, medzi ktoré patrí napríklad vyššie spomínaný hot-pressing. Hlavnými výhodami tohto procesu sú napríklad nižšia teplota spekania, kratší čas výdrže na spekacej teplote alebo výrazné zlepšenie vlastností materiálov zhutňovaných týmto procesom. Práve nižšie teploty spekania a kratšie časy výdrže na spekacej teplote umožnili spekanie nanometrických práškov do telies s takmer teoretickými hodnotami hustoty, a len s malým rastom zrna (26) (27).

Microwave sintering

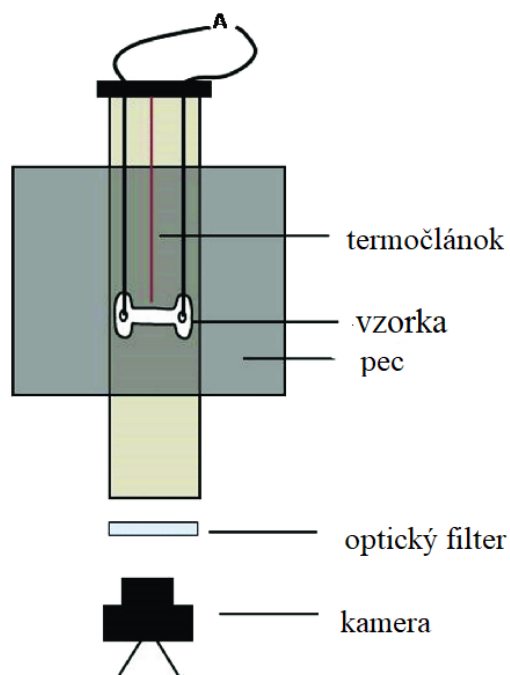
Pri metóde microwave sintering (mikrovlnné spekanie) je využívaná interakcia medzi elektromagnetickou energiou a vzorkou vo vnútri pece. Keďže mikrovlny prenikajú naprieč materiálom, dochádza k jeho ohrevu v celom objeme. Priame mikrovlnné spekanie vykazuje inverzný profil, čo znamená, že teleso sa pri procese zahrieva od jadra smerom ku povrchu, nie naopak. Toto spôsobuje nerovnomerné rozloženie tepla, čo zvyšuje napätie v keramickom telese a tým zvyšuje riziko trhlín. Zlepšenie mikroštruktúry a iných vlastností možno dosiahnuť pridaním mechanického tlaku (28).



obr. 7 schéma microwave sintering

Flash sintering

Metóda flash sintering je relatívne nová technológia (prvý záznam pochádza z roku 2010), ktorej princípom je ohrev keramického polotovaru na konštantnú teplotu, po ktorom nasleduje vystavenie vzorky elektrickému prúdu, vďaka čomu dochádza k spečeniu keramického telesa v priebehu niekoľkých sekúnd. Sú známe zariadenia, ktoré pri procese využívajú aj prídavný tlak, aj také, ktoré nie. V závislosti na použitých elektródach a type pece prebieha proces spekania vo vzduchu, ochrannej atmosfére inertného plynu alebo vo vákuu (29) (30).



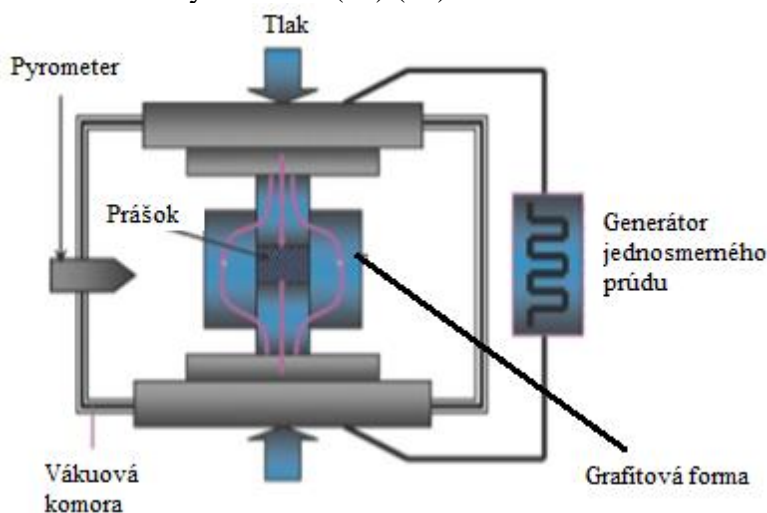
Obr. 8 schéma flash sintering

2.3 SPS

2.3.1 Princíp SPS

SPS proces v sebe spája účinky uniaxiálneho tlaku, z pravidla nižšieho ako 100 MPa a pulzujúceho jednosmerného prúdu pre spekanie práškov. Prášok je umiestnený do formy, z pravidla grafitovej a zahrievanie je zabezpečované prechodom elektrického prúdu, z pravidla pulzujúceho jednosmerného prúdu. Jedným z najväčších rozdielov medzi SPS a HP je rýchlosť ohrevu. Metódou SPS je možné dosahovať teplotných rastov až 1000 °C/min. Vplyv rýchlosti ohrevu na proces spekania bol podrobne preskúmaný pre beztlakové, aj pre tlakom asistované spekanie. Pri beztlakovom spekaní sa ukázalo, že pri vyšších rýchlostiach ohrevu sa dosahuje zvýšenej zhutňovacej schopnosti vďaka prebiehajúcemu procesu povrchovej difúzie a vytvorením prídavnej hnacej sily, čo spôsobuje veľký teplotný gradient (31). Avšak aj napriek tejto skutočnosti, experimenty v tejto oblasti vykazovali sporné výsledky.

Pri SPS procese sa uplatňuje niekoľko mechanizmov, spomenieme nárazový tlak iskier, plazmové čistenie povrchu častíc prášku, Jouleovo (rapídne) zahrievanie, lokálne tavenie a vyparovanie (predovšetkým v kovových systémoch), povrchová aktivita častíc prášku, “electron wind” poľom indukovaná difúzia. Zo zmienených mechanizmov boli podrobnejšie popísané Jouleove zahrievanie a lokálne tavenie a vyparovanie. Ostatné mechanizmy, obzvlášť tie, ktoré zahŕňajú prítomnosť plazmy sú vysoko teoretické. Okrem spekania bolo SPS do dnešných dní využité aj na iné účely, ako napríklad spájanie materiálov, rast kryštálov či formovanie materiálov do rôznych tvarov (32) (33).



i

Obr. 9 Schéma SPS procesu

Napriek dlhoročnému výskumu však stále ostáva problém, že je veľký rozdiel medzi fundamentálnym porozumením SPS procesu a technologickým pokrokom, ktorý bol týmto procesom umožnený.

2.3.2 Vplyv rýchlosti ohrevu v SPS

Jedným z hlavných dôvodov uprednostňovania metód prúdom aktivovaného spekania pred konvenčnými metódami je vysoká rýchlosť ohrevu. Vysoká rýchlosť ohrevu sa dosahuje vďaka Jouleovmu teplu a umožňuje vyhnúť sa hrubnutiu zrna pri nízkoteplotných mechanizmoch ako

napríklad povrchová difúzia. Efekt elektrického poľa, či už kontaktného alebo nekontaktného, na presun hmoty sa dá vyjadriť pomocou vzťahu:

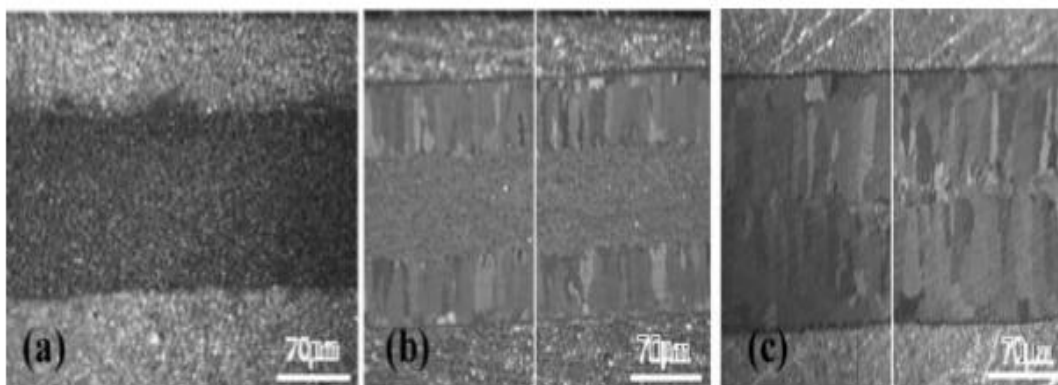
$$J_i = -\frac{D_i \cdot C_i}{RT} \left[\frac{RT \cdot \partial \ln C_i}{\partial x} + F \cdot z^* \cdot E \right] \quad (1).$$

Kde J je difúzny tok, D je difuzivita častíc, C je koncentrácia, R je plynová konštanta, T je teplota, F je Faradayova konštanta, z^* je efektívny náboj difundujúcich častíc a E je elektrické pole (34).

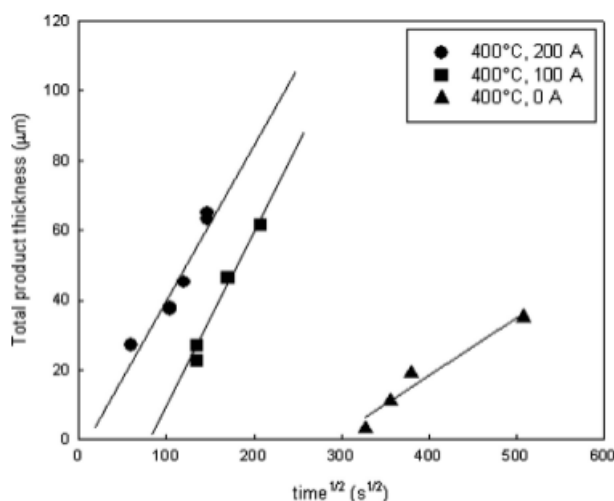
Prínos rýchlosti ohrevu bol študovaný v nejednej odbornej štúdii. Jednou z nich je aj práca Shen a kolektív (35) alebo práca L.A. Stanciu a kolektív (36). V práci Stanciu a kolektív bolo pri spekaní Al_2O_3 (izolant) a MoSi_2 (vodič) zistené, že rýchlosť ohrevu medzi 50 a 700 °C/min nemá žiadny vplyv na hustotu vzoriek spekaných na rovnakej teplote s rovnakým časom výdrže. Veľkosť zrna oxidu hlinitého vykazovala inverznú závislosť na rýchlosti ohrevu, ale MoSi_2 nevykazoval žiadnu (36). V kontraste k tomuto pozorovaniu, práca Shen a kolektív na oxide hlinitom ukázala, že rýchlosť ohrevu mala malý vplyv na výslednú hustotu do hodnoty 350 °C/min, a následne mala na výslednú hustotu negatívny vplyv pri vyšších rýchlostiach ohrevu, teda že hodnota sa znižovala pri rýchlostiach ohrevu nad 600 °C/min (35). Neskoršie výskumy ďalej ukázali, že rýchlosť ohrevu medzi 50-300 °C/min majú na výslednú hustotu oxidu hlinitého minimálny vplyv, avšak s rastúcou rýchlosťou ohrevu sa značne znižuje výsledná veľkosť zrna (37). Toto potvrdili aj ďalšie výskumy na iných materiáloch, no bolo pozorované, že podiel na výslednej hustote materiálu má aj rozmer vstupného prášku. Pre submikrometrické prášky nevykazovala výsledná hustota žiadnu závislosť na rýchlosti ohrevu, kým pri nanometrických práškoch vyústil vzrast rýchlosti ohrevu k znižovaniu výslednej hustoty. Autori toto pozorovanie neskôr vysvetlili ako dôsledok vysokých teplotných gradientov, vyskytujúcich sa pri vysokých rýchlostiach ohrevu (viac ako 500 °C/min). Toto spôsobuje, že na povrchu sa vzorka už speká, kým jadro je stále značne porózne. Rozdiely v pozorovaniach sú čiastočne spôsobené neistým meraním teploty, keďže vo väčšine prípadov je tento parameter meraný pomocou pyrometra na povrchu grafitovej formy (38).

2.3.3 Vplyv prúdu v SPS

Teplota a prúd nie sú pri procesoch spekania aktivovaného prúdom nezávislé premenné, čo znamená, že nemožno separovať vplyv Jouleovho tepla a vnútornej role prúdu. Pre potvrdenie tohto tvrdenia boli navrhnuté experimenty, v ktorých môže byť rola vnútorného prúdu vymedzená (39) (40). V experimentoch bola využitá poschodová geometria, kde medzi dvomi vrstvami jedného kovu (v tomto prípade sa jedná o Al), bola umiestnená tretia vrstva iného kovu (v tomto prípade Au), a následne boli vzorky zahrievané na rovnakú teplotu (500 °C) a po rovnako dlhý čas (4 h), za prítomnosti rôzne veľkých prúdov. Vzorka č.1 bola zahrievaná bez prítomnosti prúdu, zatiaľ čo vzorky 2 a 3 pod prúdom. Ako ukazuje obr.10, rast intermetallickej fázy na rozhraní Al-Au je značne ovplyvnený prítomnosťou prúdu.



Obr. 10 Vplyv prúdu na rast intermetalického produktového poschodia na rozhraní Al/Au (vonkajšie vrstvy sú AL, vnútorná vrstva je Au), zahriatych na 450 °C po dobu 4 h (a) bez prúdu, (b) hustota prúdu = $0,5 \times 10^3 \text{ A.cm}^{-2}$ a (c) hustota prúdu = $1,02 \times 10^3 \text{ A.cm}^{-2}$. (33)



Obr. 11 Vplyv prúdu na rýchlosť rastu intermetalického produktového poschodia formovaného medzi Al/Au vrstvami (33)

Lepšiu predstavu o vplyve prúdu na vznik intermetalickej fázy nám ukazuje obr. 11, kde je vidieť, že rýchlosť rastu intermetalickej fázy, reprezentovaná strmosťou krivky, sa mení v závislosti na prítomnosti a hustote prúdu. Okrem tejto skutočnosti nám obrázok ukazuje zmenu inkubačnej doby nukleácie produktového poschodia. Pri absencii prúdu bolo možné zmerať produktové poschodie až po viac ako dvadsiatich hodinách zahrievania. Inkubačný čas fázovej nukleácie sa pozorovateľne znižuje s nárastom intenzity prúdu a blíži sa k nule, pokiaľ je zahrievanie uskutočňované za hustoty prúdu rovnej 10^3 A.cm^{-2} (33) (39).

2.3.4 Vplyv plazmy v SPS

Generovanie plazmy nastáva pri ionizácii metalických atómov ako W alebo Cu, alebo ionizácii plynných molekúl O_2 , H_2O a podobne (32). Ionizačný proces vyžaduje odštiepenie aspoň jedného valenčného elektrónu, čo je najčastejšie uskutočňované ako ionizácia zrážkou elektrónov alebo Penningovou ionizáciou, ktorá je ionizačným procesom zahŕňajúcim reakciu medzi neutrálnymi atómami a molekulami (41) (42). V oboch prípadoch potrebuje distribučná funkcia elektrónovej energie dostatok elektrónov, ktorých energie presahujú prvotnú ionizačnú

energiu (tá sa bežne pohybuje na hodnotách 10 eV). Ionizácia v kovových a plyných výbojoch sa dosahuje generovaním voľných elektrónov a ich následným urýchlením elektrickými poľami na energiu potrebnú k ionizácii. Generovanie voľných elektrónov môže byť spojené s termickou emisiou, emisiou elektrického poľa, alebo kombináciou oboch (43). Prítomnosť plazmy pri procesoch prúdom aktivovaného spekania je však vysoko teoretická. Úlohou plazmy pri spekaní procese by mal byť čistiaci efekt na povrch častíc (33). Napriek tomu je otázne, či dochádza alebo nedochádza k tvorbe plazmy, nakoľko kým pri spekaní vodivých práškov môže dochádzať k výbojom, ale pri zvyšovaní kontaktu medzi časticami sa pravdepodobnosť výboja značne znižuje. Tento problém je ešte výraznejší pri použití nevodivých práškov. Z tohto aj z iných dôvodov nejeden autor v odbornej literatúre uvádza ako presnejší názov pre SPS (Spark plasma sintering) názov PECS (Pulsed Electric Current Sintering), nakoľko pri procese SPS nie je prítomná iskra ani plazma, ale elektrický pulz (32) (43).

2.3.5 Vplyv Tlaku v SPS

Na vplyv tlaku na výslednú hustotu spekaného materiálu je možné sa pozeráť z niekoľkých hľadísk. Prvým je mechanický prínos. Tlak má priamy vplyv na usporiadanie častíc a zároveň pomáha rozdrobiť aglomeráty, predovšetkým pri práškoch s nanometrickými rozmermi. Vnútna rola tlaku môže byť vyhodnotená na základe vzťahu:

$$\frac{d\rho}{(1-\rho)\cdot dt} = B \cdot \left(g \frac{\gamma}{x} + P\right) \quad (2).$$

Kde ρ je pomerná hustota, B je premenná zahrňujúca koeficient difuzivity a teplotu, g je geometrická konštanta, γ je povrchová energia, x je parameter reprezentujúci rozmer častíc, t je čas a P je externý tlak. Vplyv tlaku je pre malé rozmery častíc zanedbateľný, avšak jeho vplyv so zväčšujúcim sa rozmerom rastie. Kritická hodnota rozmeru častíc sa dá určiť zo vzťahu:

$$P = g \left(\frac{\gamma}{x}\right) \quad (3).$$

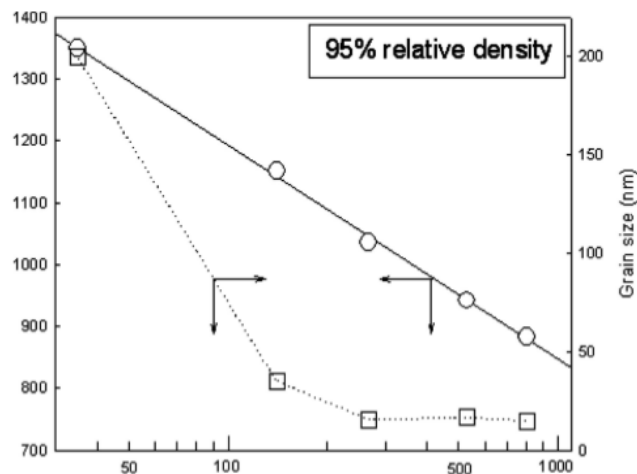
Pričom nad kritickou hodnotou rozmeru častíc sa vplyv externého tlaku stáva dominantným. Vplyv tlaku možno ešte fundamentálnejšie popísať nasledovným spôsobom. Pod napätím je chemický potenciál μ_1 na povrchu častice modifikovaný ako:

$$\mu_1 = \mu_i^0 - \sigma_n \Omega_I \quad (4).$$

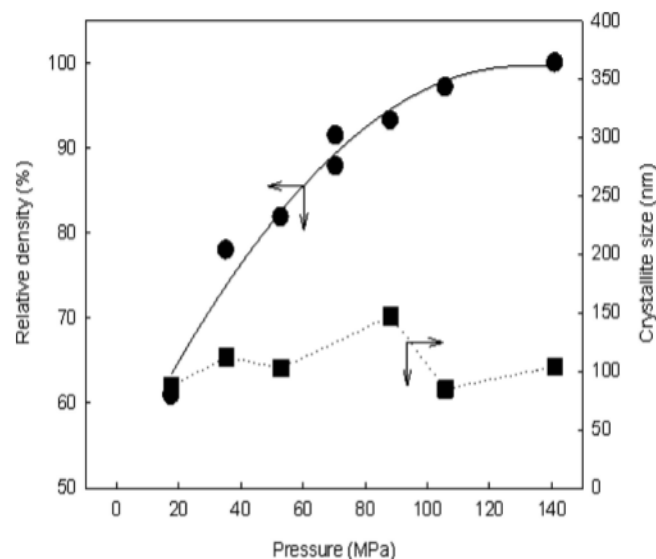
Kde μ_i^0 je pôvodná hodnota chemického potenciálu, σ_n je normálové napätie na povrchu a Ω_I je atomárny objem difundujúcich častíc. V rovnici 4 je tlakové napätie považované za kladné, kým ťahové je považované za záporné. Zahrňujúc elektrické polia indukované nábojom iónových materiálov v priestore, Raj a kolektív upravili vzťah 4 nasledovným spôsobom:

$$\mu'_1 = \mu_i^0 - \sigma_n \Omega_I + ez\phi \quad (5).$$

Kde μ'_1 je elektrochemický potenciál, e je náboj elektrónu, z je valencia difúzneho iónu a ϕ je lokálny elektrický potenciál. Platnosť vzťahu 5 bola dokázaná meraním rozdielov potenciálov na dvoch povrchoch vzoriek oxidu zirkoničitého. Jedna vzorka bola vystavená tlaku, kým druhá nie. Vplyv tlaku na výšku spekacej teploty potrebnej na dosiahnutie 95% relatívnej hustoty a na veľkosť zrna ukazuje obr. 10, a vplyv tlaku na relatívnu hustotu a veľkosť zrna pri konštantnej teplote spekania je znázornený v obr. 11 (44), (45).



Obr. 12 vplyv tlaku na výšku teploty potrebnú k dosiahnutiu 95% relatívnej hustoty, pri čase výdrže na teplote 5 min. Na pravej strane je zobrazený príslušný pokles veľkosti zrna v nm (33).



Obr. 13 vplyv tlaku na relatívnu hustotu a veľkosť zrna pri konštantnej teplote spekania rovnjej 1200 °C (33).

Platnosť vzťahu 3 potvrdila štúdia Skandan a kolektív (46) pri ktorej bolo preukázané, že tlak nemá vplyv na hustotu spekaného prášku, o rozmere častíc do 6 nm, do hodnoty 35 MPa, ale hustota náhle vzrástla pri použití vyššieho tlaku. Pri práškoch o väčšom rozmere častíc (do 12 nm) bolo podobné správanie pozorované už pri tlaku 10 MPa.

Ako bolo zmienené v texte vyššie, prítomnosť tlaku zvyšuje hnaciu silu spekania, čo vedie k znižovaniu spekacej teploty a obmedzenému rastu zrn. Obr. 12 ukazuje vplyv tlaku na výšku teploty, potrebnej k získaniu 95% relatívnej hustoty nanometrického kubického oxidu zirkóničitého, pri čase výdrže na teplote spekania rovnému 5 min, v SPS zariadení (26). obr. 12 taktiež ukazuje veľkosť zrna, dosiahnutú pri daných podmienkach. Ako je zrejmé, výška teploty lineárne klesá s logaritmom aplikovaného tlaku, a veľkosť zrna sa znížila z približne 200 nm na 15 nm. Vplyv tlaku na relatívnu hustotu a veľkosť zrna pri konštantnej teplote ukazuje obr. 13 na inej vzorke prášku kubického oxidu zirkóničitého. Je zjavné, že hoci tlak nemá žiadny

vplyv na veľkosť zrna, tak má značný vplyv na hustotu, po piatich minútach spekania na 1200 °C (33).

3. Piezoelektrický jav

Piezoelektrický jav bol po prvý krát pozorovaný bratmi Pierrom a Jacquesom Currieovcami v roku 1880 pri pokusoch na kryštáloch Seignettovej soli. Kryštály boli mechanicky namáhané, a ich protiľahlé plochy sa elektricky nabíjali. Odtiaľ dostal tento jav svoje pomenovanie, slovo piezo pochádza z gréckeho piezes, čo znamená tlačiť. Tento jav sa teda dá popísať ako schopnosť materiálu generovať pri deformácii elektrické napätie (47). Obrátený piezoelektrický jav nastáva vtedy, pokiaľ sa kryštál vystavený vonkajšiemu elektrickému poľu deformuje. Piezoelektrický jav vykazuje lineárnu závislosť medzi mechanickým namáhaním a generovaným nábojom, teda je lineárnym javom (príkladom nelineárneho javu môže byť feroelektrický jav).

3.1 Predpoklady vzniku piezoelektrického javu

Vznik piezoelektrického javu sa dá popísať mikroskopicky. Pri deformácii kryštálu dochádza k posuvu opačne nabitých iónov v kryštálovej mriežke. Vďaka tomu sa elektrické ťažiská záporných a kladných iónov, ktoré sa v nedeformovanom stave nachádzali v rovnakom bode od seba vzdialia a na určitých plochách kryštálu sa objaví elektrický náboj. Tento jav je možno pozorovať iba pri kryštáloch, ktoré nemajú stred symetrie (48), (49).

3.2 Mechanizmus

Piezoelektrický jav je spojený s prítomnosťou elektrických dipólov v pevných látkach. Hustota dipólov, alebo tiež polarizácia sa dá určiť ako suma dipólových momentov na objem kryštalografickej bunky. Pretože dipólový moment je vektorová veličina, dipólová hustota je vektorovým poľom. Dipóly vo vzájomnej blízkosti sú usporadúvané do domén. Domény sú vo všeobecnosti náhodne orientované, ale procesom polarizácie, pri ktorom je materiál vystavený silnému elektrickému poľu (často za zvýšených teplôt), ich možno usporiadať. Nie všetky piezoelektrické materiály však môžu byť polarizované (50).

Rozhodujúcim mechanizmom piezoelektrického javu je teda zmena polarizácie, ktorá nastane pri mechanickom tlaku. Toto môže byť spôsobené buď rekonfiguráciou okolia obsahujúceho dipóly, alebo preorientovaním molekulárnych dipólových momentov spôsobenej vonkajším tlakom (51).

Matematickým vyjadrením lineárnej piezoelekticity sú nasledovné vzťahy:

$$D = \varepsilon \cdot E \quad (6).$$

$$\vec{D}_i = \varepsilon_{ij} \cdot \vec{E}_j \quad (\text{vektorový zápis vzťahu 6})$$

Vzťah 6. popisuje lineárne elektrické chovanie materiálu, kde D je hustota elektrického toku, ε je permitivita a E je elektrická indukcia.

$$S = s \cdot p \quad (7).$$

$$\vec{S}_{ij} = \vec{s}_{ijkl} \cdot \vec{p}_{kl} \quad (\text{vektorový zápis vzťahu 7})$$

Vzťah 7. popisuje Hookov zákon pre lineárne elastické materiály, kde S je lineárna deformácia, s je konštanta za krátko-zátlačových podmienok a p je tlak.

Rovnice (6.) a (7.) možno spojiť do takzvanej párovej rovnice:

$$S = sp + d^f E \Rightarrow S_{ij} = s_{ijk\ell} p_{k\ell} + d_{kij} E_k \quad (8).$$

$$D = \partial p + \varepsilon E \Rightarrow D_i = d_{ijk} p_{jk} + \varepsilon_{ij} E_j$$

V maticovom zápise:

$$\begin{aligned} \{S\} &= [S^E]\{p\} + [d^f]\{E\} \\ \{D\} &= [d]\{p\} + [\varepsilon^p]\{E\} \end{aligned} \quad (9).$$

Kde $[d]$ je matica priameho piezoelektrického javu a $[d^f]$ je matica obráteného piezoelektrického javu. Mocniteľ E reprezentuje nulové alebo konštantné elektrické pole, mocniteľ p reprezentuje nulové alebo konštantné tlakové pole a mocniteľ f reprezentuje tranzpozíciu matice (52). V rovniciach sú vždy dve nezávislé premenné a dve závislé. Podľa voľby nezávislých premenných obdržíme piezoelektrické koeficienty. Dohromady existujú štyri piezoelektrické koeficienty, d_{ij} , e_{ij} , g_{ij} , h_{ij} , (v jednotkách CN^{-1}) pričom prvé dva z uvedených predstavujú priamy piezoelektrický jav a zvyšné dva potom obrátený piezoelektrický jav.

3.3 Výskyt piezoelektrických materiálov v kryštáloch

Z 32 kryštalografických tried 21 je takých, ktoré sú necentrosymetrické, a z nich je 20 takých, ktoré vykazujú piezoelektrické správanie. Z týchto je 10 polárnych tried s jedinou polárnou osou (1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6 a 6mm) a 10 polárne neutrálnych tried majúcich viacero polárnych ôs. Pre polárne kryštály, ktorých hodnota polarizácie P je rôzna od nuly sa piezoelektrický efekt prejavuje zmenou rozsahu, alebo orientácie polarizácie, alebo obomi súčasne. Pre nepolárne piezoelektrické kryštály platí, že polarizácie rôznej od nuly sa dosahuje jedine použitím mechanickej záťaže. Tlak teda spôsobuje zmenu nepolárnej kryštalografickej triedy, kde $P=0$ na polárnu, kde P je rôzne od nuly (53).

3.4 Využitie piezoelektrických vlastností

V súčasnosti je najväčší dopyt po piezokeramických a piezopolymérnych materiáloch, z dôvodu ich nízkej hmotnosti. Vysoký dopyt po piezoelektrických materiáloch je na poli medicínskeho náčinia, informačných technológií a telekomunikácie alebo automobilového priemyslu. V nasledujúcich častiach práce budú popísané niektoré piezoelektrické materiály a súčasné spôsoby využitia týchto materiálov.

3.5 Piezoelektrické materiály

V tejto časti práce budú uvedené a popísané príklady materiálov vykazujúcich piezoelektrické vlastnosti. Vo všeobecnosti sa zástupcovia týchto materiálov nachádzajú medzi kryštalickými látkami, keramikami (či už na báze olova alebo bezolovnatými keramikami), polovodičmi či polymérnymi materiálmi. Tieto materiály nachádzajú uplatnenie v celej rade technologických využití.

3.5.1 Piezoelektrický jav v polyméroch

Piezoelektrická odozva v polymérnych látkach nie je tak vysoká ako je tomu pri keramických materiáloch, avšak polyméry majú niektoré vlastnosti, ktoré keramické materiály nemajú, ako napríklad nižšia akustická impedancia. Okrem toho sú tieto materiály lacnejšie než iné

piezoelektrické materiály. Skupiny polymérov možno rozdeliť na objemové polyméry, ktoré sa ďalej delia na amorfné a semikryštalické, polymérne kompozity a takzvané voided charged polymers (dutinovo nabité polyméry). Piezoelektrická odozva u objemových polymérov je dôsledkom ich molekulárnej štruktúry. Dutinovo nabité polyméry na druhej strane vykazujú piezoelektrický jav vďaka náboju indukovanému pólovaním porózneho polymérneho filmu. Pod elektrickým poľom sa na povrchu dutín tvoria dipóly. Elektrická odozva sa dosahuje deformáciou dutín. U tretej skupiny, polymérnych kompozitov, sa piezoelektrického správania dosahuje pridávaním častíc piezoelektrickej keramiky do polymérnej matrice (54), (55).

3.5.2 Piezoelektrický jav v monokryštáloch

LiNbO₃

Vo vode nerozpustné kryštály, s trigonálnou kryštálovou mriežkou. Vykazuje piezoelektrické vlastnosti, nelineárnu optickú polarizáciu či feroelektrické vlastnosti. Pre svetlo o vlnovej dĺžke medzi 350 a 5200 nanometrov sú jeho kryštály transparentné. Tento materiál je využívaný v optických modulátoroch alebo mobilných telefónoch (55).

LiTaO₃

Je perovskit ktorý vykazuje veľmi dobré optické, piezoelektrické, a pyroelektrické vlastnosti, vďaka čomu je vhodným materiálom pre nelineárnu optiku, pohybové senzory, alebo pasívne infračervené senzory (56), (57).

SiO₂

Kremeň, chemický vzorec SiO₂, existuje v dvoch podobách α -SiO₂ a β -SiO₂, pričom druhý menovaný existuje za zvýšených teplôt (nad 573 °C). V prírode sa vyskytuje s rôznymi prímiesami v celej rade kryštálov. Niektoré kryštály kremeňa vykazujú piezoelektrické vlastnosti. V dnešnej dobe je SiO₂ najčastejšie používaný ako kryštálový oscilátor (58).

Al₂SiO₄(F, OH)

Al₂SiO₄(F, OH), známy ako topaz je kryštál, ktorý kryštalizuje v ortorombickej kryštálovej mriežke. Jeho piezoelektrické vlastnosti sú pravdepodobne dôsledkom usporiadania (F, OH) v jeho mriežke (59).

3.5.3 Piezoelektrický jav v keramických materiáloch

PZT

PZT- Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, kde (0≤x≤1)) je keramický materiál na báze PbO+ZrO₂+TiO₂, s perovskovitovou štruktúrou, vykazujúc piezoelektrické vlastnosti. Tento materiál bol objavený okolo roku 1952, a oproti svojmu predchodcovi BaTiO₃ vykazoval vyššiu citlivosť a bolo možné ho využiť aj za vyšších pracovných teplôt. V súčasnosti je stále jedným z najvyužívanejších piezoelektrických materiálov (60), (61). Jeho využitie však zaznamenáva pokles. Nariadenie Európskej únie z roku 2003 limituje využitie olova v elektronických zariadeniach, z dôvodu jeho toxicity. Dovtedy boli vo veľkom množstve využívané materiály na báze olovo-titán-zirkón (PZT) s veľmi dobrými piezoelektrickými vlastnosťami, čo umožnilo ich využitie v širokej škále aplikácií ako sú prevodníky či senzory. Po roku 2003 sa

práve z dôvodu potreby enviromentálne nezávadného, a pre ľudské zdravie bezpečného materiálu stali materiály na báze PZT nežiaducimi, a do popredia dostal výskum bezolovnatých keramických materiálov, a hlavne výskum materiálov na báze BiFeO₃, BCZT a KNN (62).

BaTiO₃

BaTiO₃ je anorganická zlúčenina, priehľadná, pokiaľ je pripravená ako kryštály veľkých rozmerov. V závislosti na teplote prekonáva niekoľko premien v tuhom stave, od kubickej, existujúcej za vysokých teplôt, cez tetragonálnu, ortorombickú až po romboedrickú kryštálovú mriežku. Všetky fázy, s výnimkou kubickej vykazujú feroelektrické vlastnosti. Je to feroelektrický keramický materiál vykazujúci piezoelektrické vlastnosti. Vďaka svojim dielektrickým vlastnostiam nachádza využitie pri výrobe kapacitátorov, vďaka piezoelektrickým vlastnostiam pri výrobe elektromechanických prevodníkov, mikrofónov, avšak v mnohých aplikáciách bol nahradzovaný PZT pre jeho lepšie piezoelektrické vlastnosti. Veľké využitie nachádza v nelineárnej optike (63), (64).

BiFeO₃

BiFeO₃ známy pod skratkou BFO je anorganická zlúčenina s perovskvitovou štruktúrou. Je multiferoickým materiálom, to znamená, že vykazuje viac než jednu feroickú vlastnosť, a to aj za izbovej teploty. BFO sa v prírode nevyskytuje ako minerál, na jeho prípravu sa využívajú techniky syntézy materiálov ako syntéza v pevnej fáze alebo sa pripravuje chemickou cestou. Jeho využitie je predovšetkým vo fotovoltaike (65).

K_xNa_{1-x}NbO₃

Materiály na báze KNN (K, Na, NbO₃) sú zástupcami skupiny bezolovnatých piezokeramických materiálov. Podrobnejší prehľad ich vlastností a využitia bude poskytnutý v nasledujúcej kapitole.

4. Keramika na báze K_xNa_{1-x}NbO₃

Tieto materiály sa ukazujú ako dobrý kandidát na náhradu PZT materiálov, a to práve vďaka ich dobrým piezoelektrickým, dielektrickým a feroelektrickým vlastnostiam, biokompatibilite a kompatibilite k životnému prostrediu (62), (66).

4.1 Vlastnosti

Systém K_xNa_{1-x}NbO₃ pozostáva z feroelektrickej zložky KNbO₃ (KN) a feroelektrickej-antiferoelektrickej zložky NaNbO₃ (NN), medzi ktorými je morfotropná fázová hranica, čo je výraznou štruktúrnou zmenou oproti zloženiu. Pre x blížiacemu sa 50 mol% je štruktúra KNN podobná tej v PZT systéme. Morfotropné fázové rozhranie, spoločne s polymorfnou fázovou premenou, zodpovedajúce štruktúrnym zmenám pri zmenách teploty vedie k vysokým dielektrickým a piezoelektrickým vlastnostiam. Jedným z najzásadnejších subjektov skúmania v týchto materiáloch je vzťah medzi makroskopickými vlastnosťami a ich mikroštruktúrou. Piezoelektrické vlastnosti sú najčastejšie spájané s so štruktúrnymi charakteristikami piezoelektrického materiálu. Pre príklad, zlepšenie piezoelektrických vlastností piezoelektrických keramických materiálov na báze olova možno dosiahnuť vytvorením morfotropného fázového rozhrania, vďaka čomu sa dosahuje viacero možných smerov polarizácie za použitia externého jednosmerného prúdu (62).

KNN materiály vykazujú taktiež komplexný fázový diagram so zaujímavými fázovými rozhraniami. Vhodnou voľbou pomeru Na/K (približne rovnou 1) je možné maximalizovať piezoelektrické a dielektrické vlastnosti. Napriek mnohým výhodám materiálov na báze KNN,

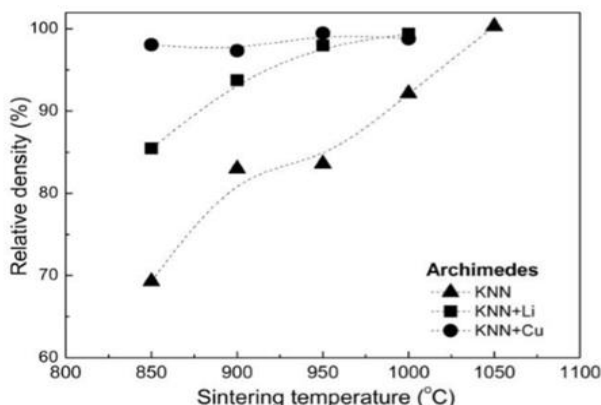
ich priemyselné využitie je stále limitované radou nepriaznivých faktorov, ktoré je nutné prekonať. Hlavným problémom je náročnosť produkcie keramických telies, s vysokou štruktúrnou a mikroštruktúrnou kvalitou. Evaporizácia alkalických elementov vedúca k nestechiometrickému keramickému telesu, anomálny a bimodálny rast zrna a nízka hustota telesa sú niektoré z hlavných problémov, ktoré je nutné pri výrobe takéhoto keramického telesa prekonať. V tomto ohľade sa metóda SPS ukazuje ako veľmi výhodná, v zmysle produkcie telies s vysokou hustotou, vysokou mikroštruktúrnou homogenitou a možnosťou získať zrná nanometrických rozmerov (62).

4.2 Vplyv dopovania na piezoelektrické vlastnosti

Keramické materiály na báze KNN sú dopované za účelom zlepšovania mechanických vlastností, spekacej schopnosti alebo fyzikálnych vlastností (67). KNN materiály dokážu vytvárať feroelektrické fázové fázové rozhranie za izbovej teploty prostredníctvom iónového dopovania a substitúcií komponent. Veľmi vysokej piezoelektrickej konštanty d_{33} (približne 570 pC/N) bolo napríklad dosiahnuté pri KNN materiáloch dopovaním lítium, čo je niekoľkonásobne vyššia hodnota, ako pre čisté KNN (približne 80 pC/N) (62).

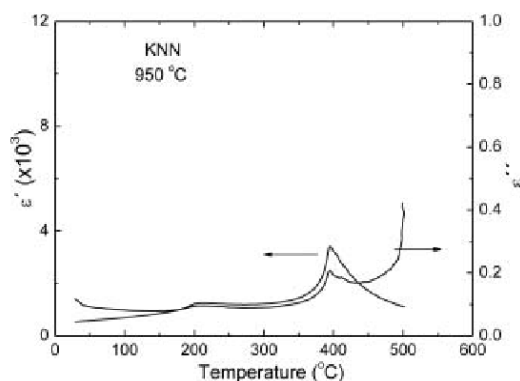
4.2.1 Dopovanie KNN Cu a Li

V systéme KNN vystupuje Cu ako substituent Nb (napr. $(\text{Na}_{0,52}\text{K}_{0,48})(\text{Nb}_{0,985}\text{Cu}_{0,015})\text{O}_3$). Lítium vystupuje ako substituent Na/K (napr. $(\text{Na}_{0,495}\text{K}_{0,455}\text{Li}_{0,05})\text{NbO}_3$). Pri týchto obsahoch Cu a Li bolo pri konvenčných metódach spekania pozorované zlepšenie spekacej schopnosti a fyzikálnych vlastností (67) (68).

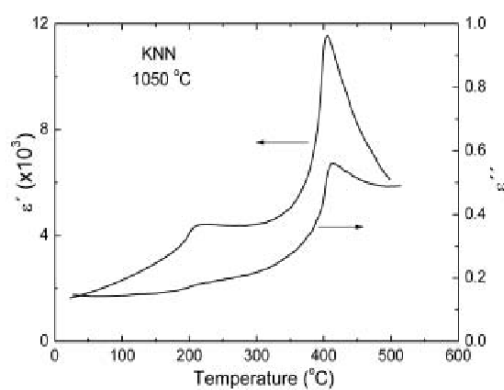


Obr. 14 relatívna hustota keramických telies zisťovaná Archimedovou metódou ako funkcia spekacej teploty (69).

Pre keramické telesá z materiálu KNN dopovaného Li je z obr.14 zrejmé, že relatívna hustota je značne vyššia, a teda majú oveľa nižšiu porozitu (69). Dielektrická konštanta a dielektrické straty sú však v oboch prípadoch takmer rovnaké, čo je presne opačný jav ako pre čisté KNN. Okrem toho sú dielektrické straty čistého KNN vyššie pre celé teplotné rozmedzie, dokonca aj u vzoriek s najvyššou hustotou, než je tomu u dopovaných telies. Túto skutočnosť ukazujú obr. 15 a 16.



Obr. 15 (69)

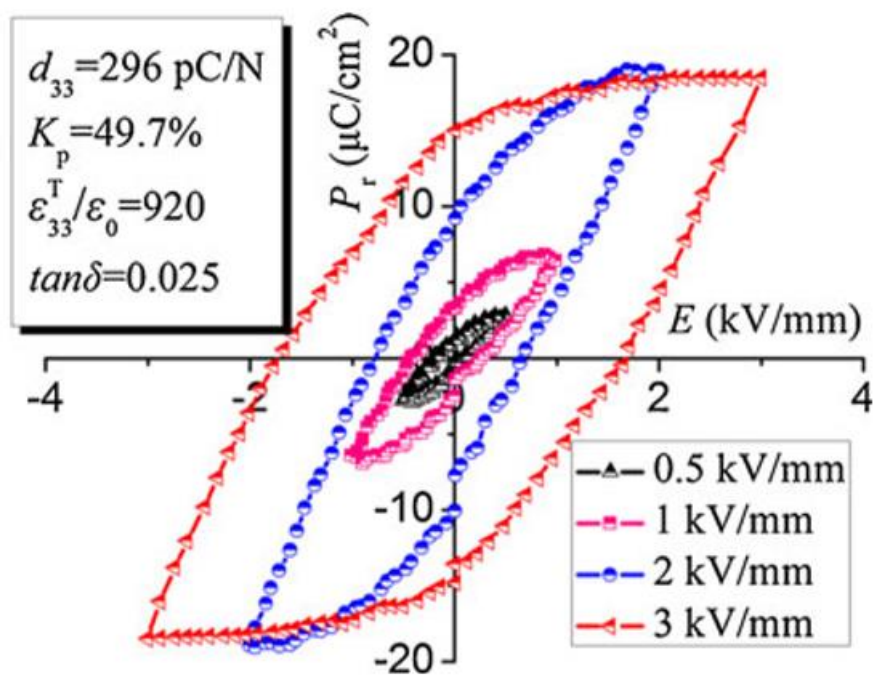


Obr. 16 (69)

Obr.15 (KNN spekané na teplote 950 °C) a obr.16 (KNN spekané na teplote 1050 °C), závislosť dielektrickej permitivity a dielektrických strát, merané pri 1 MHz, na teplote (69).

4.3.2 Dopovanie Li, Sb a Ta

KNN keramika dopovaná týmito prvkami sa označuje ako LTS-KNN. S použitím dobre pripraveného nanoprášku možno vďaka SPS pripravovať keramické telesá s relatívnou hustotou 99,4%, a veľkosťou zrna od 200 do 400 nm. Štruktúra takýchto keramik je pri správnej príprave peroskvitová, prípadne len s malým množstvom nečistôt. Dopovanie KNN prvkami Li, Ta, Sb vedie k zvyšovaniu piezoelektrických vlastností. Materiály na báze čistého KNN totiž dosahujú pri inverznom piezoelektrickom koeficiente d_{33}^* hodnotu 300 pC/m, čo je hodnota, ktorá je oproti hodnote dosahovanej PZT keramikami (655 pC/m) príliš nízka. Tento fakt je spôsobený tým, že hodnota d_{33}^* koeficientu úzko súvisí s rozmermi domén. Toto potvrdzuje štúdia Cho a kolektív (70), ktorá zistila, že pri poklese rozmeru domén z 1000 nm na 300 nm bol d_{33}^* koeficientu z 18 na 38 pC/m. (D.-T. Le, 2013) Toto zistenie bolo dôvodom na predpoklad, že nanodomény môžu viesť k zvyšovaniu silnej piezoelektrickej odozvy pri vysokom elektrickom poli. V práci Yu Huan a ďalší boli pripravené telesá s rozmermi domén 20-30 nm, a tieto vykazovali vysoké hodnoty koeficientu d_{33}^* (až 768 pC/m) pri relatívnej hustote 98,5% (71).



Obr. 17 Príklad P - E hysteréznej sľučky žihanej LTS-KNN keramiky (72)

5. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť práce bola venovaná príprave keramického telesa na báze KNN metódou SPS.

5.1 Príprava prášku

Pre potreby experimentu bol keramický prášok pripravený metódou sol-gel v rámci diplomovej práce Bc. Karin Karkuszovej (73). Prášok bol následne mletý v planétovom mlyne značky Fritsh (Nemecko) za účelom homogenizácie jeho častíc. Na tento účel boli použité nádoby aj guľičky zo ZrO_2 , a celý proces mletia prebiehal v izopropanole. Na jeden gram prášku prislúcha 10 gramov ZrO_2 guľičiek. Pre rovnováhu mlynu bol prášok rozdelený do dvoch nádob, v každej bolo 14,5 gramu prášku, 145,8 gramu guľičiek a 70 gramov izopropanolu. Zvyšné dve nádoby ZrO_2 boli pre zaistenie rovnováhy mlynu naplnené vodou o hmotnosti rovnjej súčtu hmotností prášku, guľičiek a izopropanolu, teda 231 g. Následne bol spustený proces mletia, po dobu 6 hodín. Po ukončení procesu mletia bol obsah nádob preosiaty cez jemné sitko. Prášok bol taktiež opatrne odstránený z guľičiek ZrO_2 oplachovaním pomocou izopropanolu. Následne bol prášok sušený v sušiarňi pri teplote $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 48 hodín aby došlo k úplnému odpareniu mlecieho média (izopropanolu). Celková hmotnosť takto upraveného prášku bola 27 g.

5.2 Spekanie metódou SPS

Na spekanie prášku bolo použité zariadenie SPS-625 (Fuji Electronic Industrial Co., Ltd., Japonsko). Toto zariadenie umožňuje spojiť proces tvarovania prášku a spekania do jedného kroku. Prášok o hmotnosti 1 g bol umiestnený do grafitovej formy s priemerom 12 mm, od ktorej bol oddelený grafitovým papierom, aby sa medzi formou a práškom pri procese spekania nevytvorila chemická väzba. Prášok bol vo forme uzavretý pomocou dvoch grafitových piestov, ktoré boli od prášku, podobne ako forma, oddelené grafitovým papierom. Piesty boli predbežne stlačené manuálnym lisom. Grafitová forma bola pre zníženie tepelného vyžarovania do okolia obalená grafitovou vatou, ktorá slúži ako izolácia. V izolačnej vate bol vo vhodnom mieste urobený otvor, cez ktorý bolo zabezpečované meranie teploty pomocou optického pyromera. Zostava bola následne umiestnená do zariadenia SPS. Na zaistenie symetrie uloženia sústavy bola použitá sústava grafitových diskov, ktoré boli symetricky uložené medzi formu a elektródy. Grafitové disky zabezpečujú prenášanie mechanického tlaku a elektrického prúdu pri procese spekania. Pred samotným procesom spekania prebehlo vákuovanie komory, jej napustenie atmosférou N_2 , opakované odčerpanie komory a jej napustenie N_2 (ochranná atmosféra) a následne bol spustený spekací proces.

Vzorka bola v prvej fáze procesu zahriata a ustálená na teplote $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ z izbovej teploty, následne prebiehal kontrolovaný ohrev na požadovanú teplotu, výdrž na spekacej teplote a nakoniec prebiehalo ochladenie vzorky, jej odobratie z komory a z formy, odstránenie zvyškov grafitového papiera a odbrúsenie uhlíkových usadenín.

Takýmto spôsobom bolo pripravených dokopy 6 vzoriek, za účelom získania štatistického súboru výsledných vlastností, ako hustota a piezoelektrické vlastnosti. V experimente boli pripravené dve trojice vzoriek, prvou bola trojica vzoriek označená SPS1 (a, b, c) a druhá bola označená SPS2 (a, b, c). Po spečení sady vzoriek SPS1 boli na zariadení SPS zmenené dva parametre, a sice požadovaná teplota a rýchlosť ohrevu. Po tejto zmene bola spečená sada vzoriek SPS2. Na zariadení SPS je možné meniť aj iné parametre, ako napríklad čas výdrže na teplote spekania, alebo použitý tlak. Úpravy parametrov prebiehali za účelom optimalizácie

procesu spekania, a to v snahe získať keramické telesá s čo najvyššou hodnotou relatívnej hustoty, pri zachovaní piezoelektrických vlastností pripravených vzoriek.

Tab. 1 Teplotný režim spekania vzoriek metódou SPS

Názov vzorky		Teplota spekania (°C)	Rýchlosť ohrevu (°C/min)
SPS1	a	930	82,5
	b		
	c		
SPS2	a	910	77,5
	b		
	c		

Tabuľka 1 ukazuje teplotné profily, ktoré boli použité pri spekaní vzoriek. Z tabuľky vyplýva, že na spekanie prvej sady vzoriek bola použitá teplota 930 °C, s rýchlosťou ohrevu na teplotu spekania 82,5 °C/min. Spekanie druhej sady vzoriek prebiehalo pri teplote 910 °C pri rýchlosti ohrevu na teplotu spekania 77,5 °C/min. Pre obidve sady bola veľkosť použitého tlaku rovná 50 MPa (sila 5,6 kN) a čas výdrže na spekacej teplote bol 5 minút.

Po ukončení procesu spekania vzoriek na zariadení SPS boli získané produkty ešte nevyhovujúce, nakoľko boli kontaminované uhlíkom z grafitovej formy, a preto bola po procese spekania zavedená operácia žihania (kalcinácie) na sade vzoriek SPS2, s cieľom odstrániť zo vzorky uhlík. Žihanie prebiehalo pri teplote 800 °C, s rýchlosťou ohrevu 5 °C/min, časom výdrže na žihacej teplote 1 hodina a následným voľným chladením. Žihanie sady vzoriek SPS1 neprebehlo, aby bolo možné porovnať elektrické vlastnosti týchto vzoriek bezprostredne po spekaní, a po žíhaní

5.3 Referenčné vzorky

Ako porovnávacie vzorky pre meranie hustoty boli pripravené dve telesá, na ktorých prebehol proces tvarovania najprv lisovaním za studena na lise typu BSML 21 (BRIO Hranice ČR). Tu bol 1 gram prášku lisovaný v ocelej forme s priemerom 12 mm, silou 1 kN (5 MPa). Vylisovaná tableta bola umiestnená do dvoch vrstiev pryžového obalu, (bežne používaného ako kryt pre ultrazvukové sondy) z ktorých bol následne odsatý vzduch a napokon boli nepriedušne uzavreté. Takto pripravené vaky s tabletami boli vložené do izostatického lisu typu KIP 300E (P/O/ Weber, Nemecko), kde boli dodatočne lisované metódou CIP pri tlaku 250 MPa pre lepšie zhutnenie. Po lisovaní bol z tabliet opatrne odstránený pryžový vak a vzorky boli umiestnené pod UV lampu, kde prebehlo dodatočné dosušenie. Po dosušení boli vzorky spečené konvenčným spôsobom, v peci typu CLASIC 17/51 (1700 °C/5 litrov), pri teplote 1300 °C po dobu 1 hodiny. Ako porovnávacie vzorky spekané konvenčným spôsobom boli pripravené vzorky označené KNN1 a KNN2.

Tab. 2 proces prípravy vzoriek konvenčnou metódou

	Uniaxiálne Lisovanie za studena (MPa)	CIP (MPa)	Teplota spekania (°C)	Čas výdrže (hod)
KNN1	5	250	1300	1
KNN2				

Tabuľka 2 ukazuje postup prípravy referenčných vzoriek. Tabuľka ukazuje celý postup prípravy keramického telesa od tvarovania metódami uniaxiálneho lisovania za studena a lisovania metódou CIP, ďalej teplotu spekania a čas výdrže na spekacej teplote. Vzorky KNN1 a KNN2 neboli žíhané.

5.3 Meranie hustoty

Po procese spekania a žíhania boli vzorky zbrúsené brúsnym papierom na hrúbku 0,8 mm, a následne bola na vzorkách meraná hustota. Meranie prebiehalo Archimedovou metódou, pri ktorej je hmotnosť vzorky najprv odmeraná na suchej váhe, a následne je meranie opakované pod vodnou hladinou. Zistenie hustoty z nameraných parametrov potom prebieha podľa vzťahu:

$$\rho = \frac{m_1}{m_2} \cdot \rho_{H_2O} \quad (9).$$

Kde ρ je hustota vzorky, m_1 je hmotnosť suchej vzorky, m_2 je hmotnosť vzorky pod vodnou hladinou a ρ_{H_2O} je hustota použitej kvapaliny (vody).

Relatívna hustota (udávaná v %) vzorky sa potom vypočíta pomocou vzťahu:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}} \cdot 100 \quad (10).$$

Kde ρ_{rel} je relatívna hustota vzorky, m_1 je hmotnosť suchej vzorky, m_2 je hmotnosť ponorenej vzorky ρ_{H_2O} je hustota použitej kvapaliny (vody) a ρ_{teor} je teoretická hustota použitého materiálu, ktorá má hodnotu 4,53 g/cm³

Hmotnostné parametre vzoriek boli pre potreby experimentu merané opakovane, s cieľom získať štatistický súbor, z ktorého by sa potom dala určiť smerodajná odchýlka. V experimente boli hmotnostné parametre merané 3x.

5.4 Meranie piezoelektrických vlastností

Na vzorky bola nanosená Ag pasta, ktorá sa nechala vytvrdiť pri izbovej teplote po dobu 24 h. Vzorky boli pred meraním upravené na vhodnejší tvar, napr. boli zaoblené ostré hrany. Meranie prebiehalo nepriamou metódou, kedy sa na vzorku prikladá elektrické napätie a meria sa jej deformácia. Výhoda tejto metódy spočíva v tom, že vzorky nie je potrebné pred meraním pólovať, pretože k polarizácii dochádza počas merania. Napätie zodpovedajúce hodnote 1 kV/mm bolo privedené na vzorky a následne boli zisťované piezoelektrické vlastnosti.

6. Výsledky a diskusia

6.1 Výsledky prípravy vzoriek metódou SPS

Na oboch sadách vzoriek SPS1 aj SPS2 prebehol proces spekania a jeho výsledkom bolo kompaktné keramické teleso tmavomodrej farby. Modré sfarbenie indikovalo kontamináciu vzorky. Pravdepodobne sa jednalo o kyslíkové vakencie, ktoré spomína nejedna práca ako napríklad práca Chung- Ming Wenga a kolektívu (74). Autori ďalej uvádzajú, že prítomnosť kyslíkových vakancií zhoršuje elektrické vlastnosti KNN keramik, čo sa potvrdilo aj pri neskorších testoch, kedy bola skúmaná vodivosť vzoriek. Čistá KNN by nemala viesť elektrický prúd, avšak pravdepodobne prítomnosť kyslíkových vakancií spôsobila, že vzorky sady SPS1 boli bezprostredne po procese spekania vodivé. Vzorky mohli byť taktiež kontaminované uhlíkom, ktorý sa do nich dostal prostredníctvom grafitovej formy a grafitového papiera. Vzorky sady SPS2 boli teda žíhané. Po procese žihania získali vzorky opäť bielu farbu, a tento fakt podporuje hypotézu, že modré sfarbenie vzoriek bolo spôsobené kontamináciou. Faktom je, že v posledných rokoch autori každej štúdie o procese SPS vždy po spekaní vzorky žíhali ako je uvedené napríklad v práci Souzu a kolektívu (69) alebo v práci Shena a kolektívu (35).

6.2 Výsledky merania Hustoty

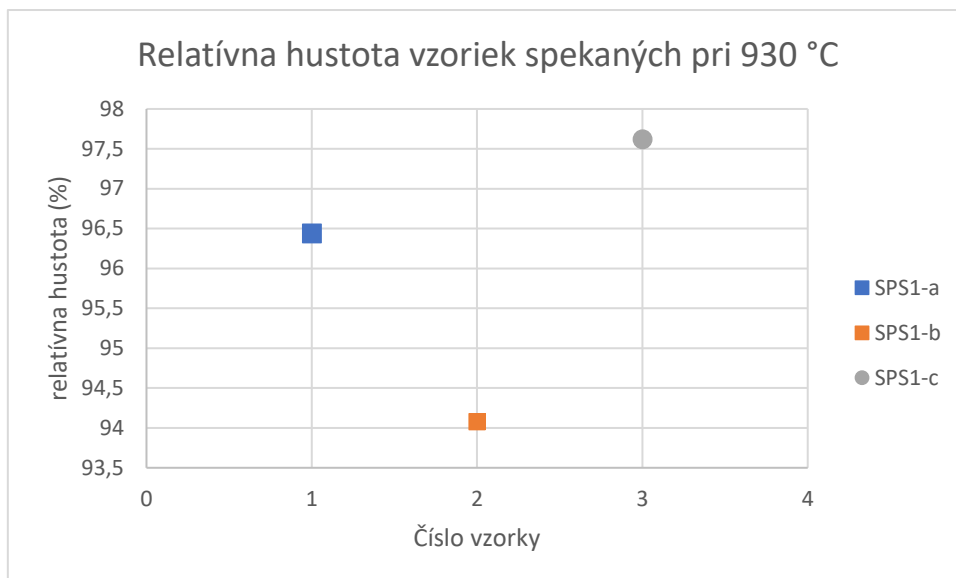
Z nameraných hodnôt hmotnosti a vypočítaných hodnôt hustoty bola zostavená tabuľka 3, v ktorej sú uvedené hodnoty použitej teploty spekania, hodnota zistenej hustoty vzoriek, teoretická hustota a relatívna hustota, ktorá predstavuje percentuálny pomer výslednej zistenej hustoty oproti predpokladanej teoretickej, a napokon smerodajná odchýlka. Pre každú vzorku bola relatívna hustota určovaná 3x a pod každou vzorkou je v tabuľke uvedený aritmetický priemer nameraných hodnôt. Pre lepšiu predstavu o závislosti použitých parametrov spekania bol zostavený graf závislosti nameranej hustoty na teplote spekania (obr. 24 a 25), v ktorom si môžeme všimnúť, že pri teplote 910 °C bola dosiahnutá vyššia relatívna hustota, než tomu bolo pri vyššej teplote spekania (930 °C). Rýchlosť ohrevu bola pri teplote spekania 910 °C taktiež nižšia, než v prípade vyššej teploty. Tieto zistenia sú v súlade so zisteniami práce Shena a kolektívu (31), ktorá uvádza, že rýchlosť ohrevu má malý vplyv na výslednú hustotu finálneho produktu do hodnoty 350 °C/min, a dokonca, že vyššie rýchlosti ohrevu majú na výslednú hustotu produktu skôr negatívny vplyv.

V práci Souza a kolektív (69), v rámci ktorej boli pripravené keramické telesá z čistej KNN keramiky, aj telesá z dopovanej KNN keramiky je uvedené, že hodnota relatívnej hustoty pre čisté KNN bola pre teplotu spekania 900 °C a 950 °C takmer rovnaká (ako je možné vidieť na obr. 14). Podobné chovanie bolo zistené aj v tejto práci. Vzorky zo sady SPS2 spekané pri teplote 910 °C dokonca dosahovali vyššie hodnoty relatívnej hustoty, než vzorky sady SPS1 spekané na vyššej teplote. Oproti tejto práci však bola v práci Souzu a kolektívu hustota zistená Archimedovou metódou niekde v okolí 85% pri teplotách spekania 900 °C respektíve 950 °C, zatiaľ čo vzorky sady SPS1 a SPS2 dosahovali v tomto teplotnom intervale podstatne vyššie hodnoty relatívnej hustoty. V experimentálnej časti práce Souzu a kolektívu bolo samozrejme niekoľko odlišností, oproti experimentálnej časti tejto práce. Jedným z rozdielov bola odlišná rýchlosť ohrevu - v práci Souza a kolektív bola pre všetky vzorky použitá rovnaká rýchlosť ohrevu 100 °C. Táto skutočnosť by však na výsledok nemala tak zásadný vplyv, ako je uvedené v práci Z.A. Munira (33). Ďalším rozdielom bol postup prípravy prášku, tiež rozmer grafitovej formy - Souza a kolektív použili formu s priemerom 10 mm, zatiaľ čo v tejto práci bola použitá 12 mm forma, a taktiež bol rozdiel v type SPS zariadenia. SPS zariadenie použité v práci Souzu používalo ako ochrannú atmosféru Ar, zatiaľ čo SPS zariadenie použité v experimentálnej časti tejto práce používalo ako ochrannú atmosféru N₂.

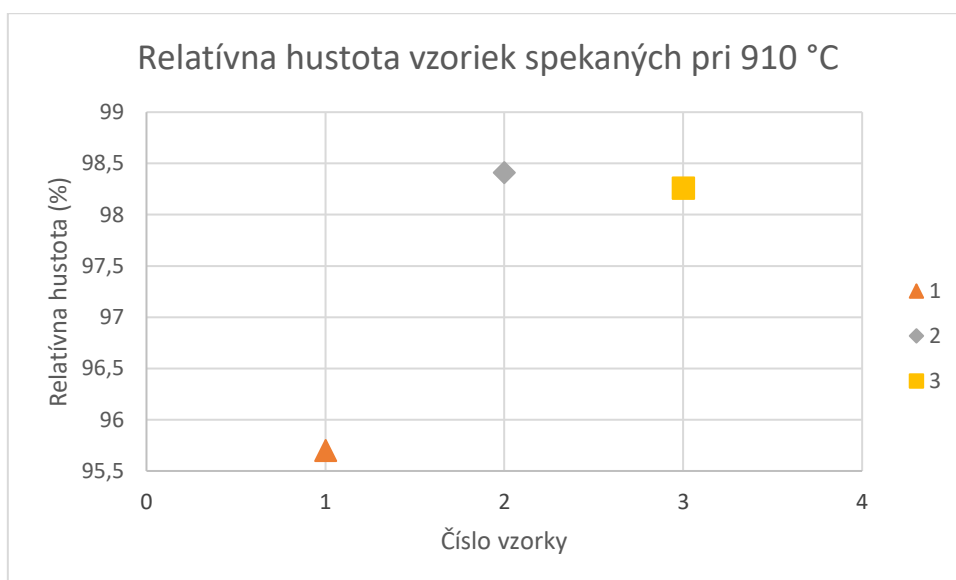
Z tabuľky 3 a grafov je možné zistiť, že napriek tomu, že vzorky sady SPS1 respektíve SPS2 boli spekané pri rovnakých podmienkach, zistená hustota týchto vzoriek mala relatívne veľký rozptyl, 94,08-97,62 pre sadu SPS1 respektíve 95,80- 98,41 pre sadu 2. Z tohto zistenia možno usudzovať, že keramika na báze KNN nevykazuje stabilné správanie, a pri príprave takéhoto keramického telesa je problematické zaručiť sa za jeho výslednú hustotu.

Tab. 3 hustota vzoriek spekaných SPS metódou.

Vzorka	Teplota spekania (°C)	hustota (g/cm ³)	Teoretická hustota (g/cm ³)	Relatívna hustota (%)	Smerodajná odchýlka
SPS1 (a)	930	4,36	4,53	96,33	0,17
		4,37	4,53	96,52	0,11
		4,37	4,53	96,49	0,11
Aritmetický Priemer				96,44	0,14
SPS1 (b)	930	4,27	4,53	94,18	0,11
		4,26	4,53	94,0	0,11
		4,26	4,53	94,05	0,11
Aritmetický Priemer				94,08	0,12
SPS (c)	930	4,41	4,53	97,25	0,25
		4,43	4,53	97,84	0,12
		4,43	4,53	97,76	0,18
Aritmetický Priemer				97,62	0,32
SPS2 (a)	910	4,33	4,53	95,70	0,05
		4,33	4,53	95,64	0,05
		4,33	4,53	95,76	0,08
Aritmetický Priemer				95,70	0,07
SPS2 (b)	910	4,45	4,53	98,43	0,03
		4,45	4,53	98,39	0,01
		4,45	4,53	98,39	0,01
Aritmetický Priemer				98,41	0,03
SPS2 (c)	910	4,45	4,53	98,27	0,01
		4,45	4,53	98,28	0,03
		4,45	4,53	98,23	0,1
Aritmetický Priemer				98,26	0,06



Obr. 18 graf relatívnej hustoty vzoriek spekaných pri teplote 930 °C metódou SPS



Obr. 19 graf relatívnej hustoty vzoriek spekaných pri 910 °C

Pre porovnanie bol postup merania hustoty urobený aj na referenčných vzorkách KNN1 a KNN2, ktoré boli spekané konvenčným spôsobom. V tabuľke 4 sú uvedené zistené parametre. Je zjavné, že relatívna hustota týchto vzoriek dosahovala hodnotu mierne vyššiu než 88%, čo je značný rozdiel oproti vzorkám spekaným na zariadení SPS, a to aj napriek snahám o čo najväčší stupeň zhutnenia pred samotným procesom spekania v podobe lisovania za studena a následného použitia metódy CIP.

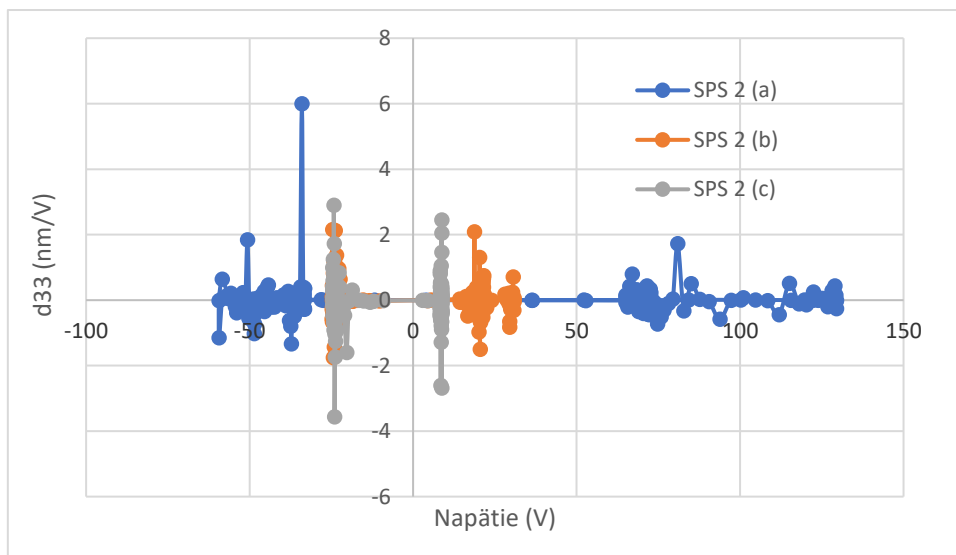
Tab. 4, hustota vzoriek spekaných konvenčným spôsobom

<i>Vzorka</i>	<i>Teplota spekania (°C)</i>	<i>Teoretická hustota</i>	<i>Relatívna hustota</i>	<i>Pomerná hustota (%)</i>	<i>Smerodajná odchýlka</i>
<i>KNN1</i>	<i>1300</i>	<i>4,53</i>	<i>3,99</i>	<i>88,18</i>	0,02
		<i>4,53</i>	<i>3,99</i>	<i>88,14</i>	0,04
		<i>4,53</i>	<i>4,00</i>	<i>88,23</i>	0,02
<i>Aritmetický Priemer</i>				<i>88,19</i>	<i>0,05</i>
<i>KNN2</i>	<i>1300</i>	<i>4,53</i>	<i>3,99</i>	<i>88,15</i>	0,07
		<i>4,53</i>	<i>3,99</i>	<i>88,19</i>	0,03
		<i>4,53</i>	<i>4,00</i>	<i>88,21</i>	0,02
<i>Aritmetický Priemer</i>				<i>88,18</i>	<i>0,04</i>

Maximálna dosiahnutá relatívna hustota vzoriek spekaných SPS metódou dosahovala 98,28 % teoretickej hustoty a pri oboch sadách vzoriek bola dosahovaná relatívna hustota viac ako 93%, ako to ukazuje tabuľka 3. Pre porovnanie, nameraná relatívna hustota vzoriek KNN1 a KNN2 bola 88,19 respektíve 88,18 % , ako to vyplýva z tabuľky 4. Napriek nižšej hustote vzoriek KNN1 a KNN2 oproti všetkým vzorkám zo sady SPS1 respektíve SPS2 je zaujímavé, že pre vzorky KNN1 a KNN2 bola relatívna hustota takmer rovnaká, s malou smerodajnou odchýlkou, kým pre vzorky sady SPS1 a SPS2 bol príznačný veľký rozptyl relatívnej hustoty a rádo vo vyššia smerodajná odchýlka. Možno uvažovať o prínose zhutňovacích operácií, a možnosti ich zavedenia pred SPS proces. Nesporným faktom, dokázaným aj počas experimentu je to, že zariadenie SPS umožňuje oproti konvenčným metódam spekania značnú časovú úsporu - spekanie v zariadení SPS prebieha po dobu 5 min, kým spekanie v konvenčnej peci trvá 1 h, nepočítajúc čas potrebný na zahriatie pece. Taktiež teplota potrebná na spečenie vzoriek (a to dokonca s vyššou relatívnou hustotou) bola pri metóde SPS o viac ako 300 °C nižšia. Tieto zistenia rovnako uvádzajú vo svojom článku aj D. M Hulbert a kolektív (32).

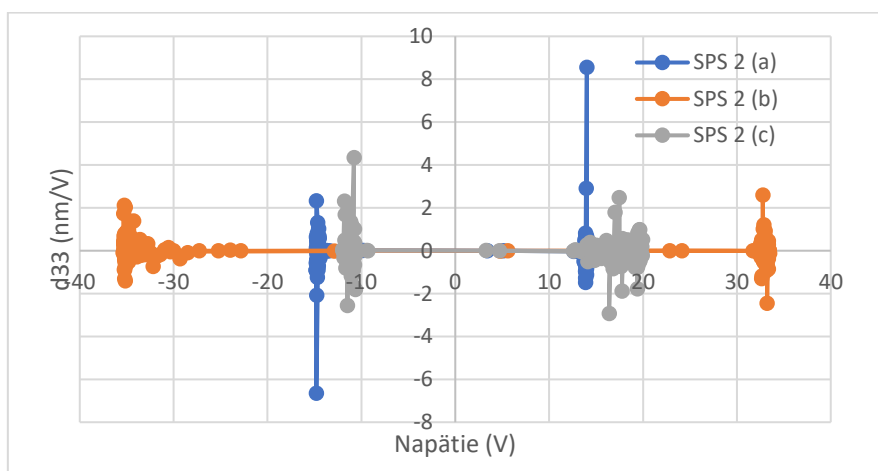
6.3 Výsledky merania piezoelektrických vlastností

Sada vzoriek SPS 1 sa ukázala ako vodivá, a preto na nej nebolo možné merať žiadne piezoelektrické vlastnosti. Pri sade SPS 2 Bolo na vzorky privedené napätie zodpovedajúce 1kV/mm, čo nepredstavuje vysokú hodnotu, nakoľko pri pólovaní sa obvykle pracuje s hodnotami 2kV/mm a viac. Vzorky však nezniesli ani také napätie. Najväčšie napätie vydržala vzorka SPS 2 (a), na ktorej došlo k prierazu pri hodnote 130 V, čo predstavuje intenzitu poľa asi 0,162 kV/mm. Ostatné dve vzorky nevydržali ani 40 V, ako je ukázané na obrázku 19.



Obr. 19 vzorky pred sušením

Predpokladalo sa, že takéto správanie je spôsobené vlhkosťou vzoriek, a preto boli tieto na celú noc dané do sušiarne, kde prebiehalo sušenie pri teplote 200 °C. Nasledujúci deň boli vzorky vytiahnuté zo sušiarne a okamžite boli opäť merané vlastnosti. Avšak výsledky boli ešte menej uspokojivé, nakoľko ani jedna zo vzoriek nevydržala napätie vyššie než 40 V. Túto skutočnosť ukazuje obrázok 20.



Obr. 20 vzorky po sušení

Skutočnosť, že sušenie vzoriek nepomohlo odstrániť ich vodivosť poukazuje na skutočnosť, že vodivosť vzoriek nebola spôsobená vlhkosťou. V tomto ohľade teda možno uvažovať, či nedošlo ku kontaminácii prášku pri procese jeho úprav, či bol prášok optimálne skladovaný alebo či problém nenastal už pri jeho syntéze. Problém tiež mohol nastať pri žíhaní, a síce, že sa žíhaním nepodarilo odstrániť všetky kyslíkové vakencie. Tieto by mohli spôsobovať spomínané zhoršovanie piezoelektrických vlastností, ako to uvádza práca Chun- Ming Wenga a kolektívu (74). V neposlednom rade treba do úvahy vziať aj skutočnosť, že nakoľko materiály na báze KNN sú veľmi citlivé na nečistoty a zmeny v stechiometrii, je možné, že problémom

mohol byť aj fakt, že medzi procesom prípravy prášku a jeho samotným spekaním ubehol pomerne dlhý čas (približne 100 dní).

7. Záver

V teoretickej časti tejto práce boli popísané metódy prípravy keramického prášku a jeho úprav pred spekaním. Boli popísané konvenčné a nekonvenčné metódy spekania, ich výhody a obmedzenia. Bližšie bola popísaná metóda SPS, ako zástupca nekonvenčných metód spekania a faktory ovplyvňujúce výsledné vlastnosti materiálov spekaných touto metódou, ako rýchlosť ohrevu, vplyv tlaku, teploty, pulzujúceho prúdu či plazmy. Taktiež boli popísané výhody a nevýhody tejto metódy oproti konvenčným metódam spekania. Ďalej bol popísaný piezoelektrický jav v materiáloch, príklady piezoelektrických materiálov a ich využitie. V poslednej kapitole teoretickej časti práce boli popísané materiály na báze KNN, ako zástupcovia bezolovnatých piezoelektrických keramik, ich vlastnosti a pozitívny vplyv na piezoelektrické vlastnosti týchto materiálov dosahovaný pomocou dopovania prvkami ako Cu, Ta, Li, a Sb.

V rámci experimentálnej časti práce prebehla úprava prášku pomocou mletia na planétovom mlyne a následného sušenia v sušiarňi. Z takto upraveného prášku boli pripravené vzorky KNN konvenčnou metódou spekania a metódou SPS, na ktorých bola nameraná hustota a výsledky boli porovnané.

Pomocou konvenčnej metódy spekania sa podarilo vyrobiť kompaktné keramické telesá s relatívnou hustotou na úrovni 88%, s pomerne malou smerodajnou odchýlkou, na úrovni 0,05 g/cm³. Tieto vzorky dosahovali hodnoty relatívnej hustoty porovnateľnej s tými, ktoré dosahovali zahraniční autori s pomocou nekonvenčných metód spekania. Tieto výsledky boli nepochybne dosiahnuté vďaka prípravným operáciám vo forme uniaxiálneho lisovania za studena a využitia metódy CIP, vďaka čomu bolo teleso zhutnené ešte pred samotným procesom spekania. Na vzorkách spekaných konvenčnou metódou nedošlo ku kontaminácii vzorky z grafitovej formy a vzorky mali bezprostredne po spekaní bielu farbu.

Pomocou metódy SPS boli pripravené dve sady vzoriek SPS1 a SPS2. Pomocou tejto metódy sa podarilo pripraviť veľmi hutné keramické telesá s vysokou relatívnou hustotou, ktorá sa na niekoľkých vzorkách blížila k 100%. V porovnaní s prácami iných autorov bola relatívna hustota niektorých vzoriek vyššia aj o 10% pri tej istej teplote spekania. Údaje o vplyve rýchlosti ohrevu a výške teploty spekania na výslednú hustotu keramického telesa zistené v rámci experimentálnej časti práce sa zhodovali so zisteniami zahraničných autorov. Smerodajná odchýlka relatívnej hustoty týchto vzoriek bola vyššia, než tomu bolo pri vzorkách spekaných konvenčnou metódou, pravdepodobne z toho dôvodu, že prášok použitý na tieto vzorky nebol pred procesom spekania zhutňovaný. Smerodajná odchýlka týchto vzoriek sa pohybovala na úrovni 0,06-0,32 g/cm³.

Ďalej boli na vzorkách spekaných nekonvenčnou metódou zisťované piezoelektrické vlastnosti. Výsledky v tejto oblasti však nenaplnili očakávania a v porovnaní s výsledkami, ktoré dosahovali iní autori boli podstatne nižšie. Vzorky boli pravdepodobne aj po žíhaní stále kontaminované kyslíkovými vakanciami, ktoré sa žíhaním nepodarilo úplne odstrániť a tento fakt zhoršoval ich piezoelektrické vlastnosti.

V rámci práce bolo preukázané, že metódou SPS sa dosahuje značnej časovej úspory v príprave vzoriek, a výsledná hustota vzoriek je pozorovateľne vyššia, než je tomu pri konvenčne spekaných vzorkách. Výsledky práce sú dôkazom tvrdenia, že metódou SPS je možné spekať bezolovnaté piezoelektrické materiály na báze KNN s vysokou relatívnou hustotou, blížiacou sa teoretickej hustote.

Bibliografia

1. **Amy D. In: Ueno E., Shiina T., Kubota M., Sawai K. (eds).** Discovery of the Piezoelectric Phenomenon: Curie and Langevin. [aut. knihy] Shiina T., Kubota M., Sawai K. (eds) Ueno E. *Research and Development in Breast Ultrasound*. Tokio : Springer, 2005.
2. **Ramasamy, P. Santhanaraghavan P.** ADP- and KTP-type Crystals: Growth, Characterization, and Applications. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2. Chennai : Anna University, 2001, s. 53-59.
3. *Ceramic processing and sintering. 2nd ed.* **RAHAMAN, M.** New York : s.n., 2003, Materials engineering , s. 23.
4. **OVČAČÍKOVÁ, Jana a Josef VLČEK.** *Speciální keramické materiály. 1.* Ostrava : s.n., 2013.
5. *A Review of the Terms Agglomerate and Aggregate with a Recommendation for Nomenclature Used in Powder and Particle Characterization.* **NICHOLS, Gary, Stephen BYARD, Mark BLOXHAM et al.** 2002, Journal of Pharmaceutical Science, s. 91.
6. *Chemical synthesis of ceramic materials.* **SEGAL, David.** 1997, Journal of Materials Chemistry, s. 7(8).
7. *Vapor-phase synthesis of nanoparticles.* **SWIHART, Mark.** 2003, Current Opinion in Colloid & Interface Science, s. 127-133.
8. **Bolla G. Rao, Deboshree Mukherjee, Benjaram M. Reddy.** Nanostructures for Novel Therapy. *NOVEL APPROACHES FOR PREPARATION OF NANOPARTICLES*. 2017, s. 1-36.
9. **ASKELAND, Donald a Pradeep FULAY.** *The science and engineering of materials. 5th ed.* Toronto : Thomson, 2006.
10. *Developments in hot pressing (HP) and hot isostatic pressing (HIP) of ceramic matrix composites.* **HU, Chunfeng, Fangzhi LI, Dong QU et al. 8.** 2014, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, s. 177-202.
11. **Kopeliovich, D.** SubsTech.com. *Graphite manufacturing process*. [Online] 2020. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite_manufacturing_process&rev=1592026513.
12. *Bag design in isostatic pressing.* **HENDERSON, R.J, H.W CHANDLER, A.R AKISANYA a B MORIARTY.** 2000, Materials & Design, s. 259-262.
13. **University, The Open.** OpenLearn. *Cold isostatic pressing*. [Online] 2017.
14. **RING, Terry.** *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. San Diego : Academic Press, 1996.
15. *Ceramic cores for turbine blades via injection moulding.* **GROMADA, Magdalena, Adam ŚWIECA, Marek KOSTECKI, Andrzej OLSZYNA a Rafał CYGAN.** 2015, Journal of Materials Processing Technology, s. 107-112.
16. *Sintering of refractory metals.* **JOHNSON, J.L. 14.** 2010, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, s. 356-388.

17. *Liquid phase sintering and characterization of SiC ceramics*. **SANTOS, A.C. a S. RIBEIRO**. 2014, Ceramics International.
18. *Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd: YAG Ceramics*. **LEE, Sang-Ho, Sujarinee KOCHAWATTANA, Gary MESSING, John DUMM, Gregory QUARLES a Vida CASTILLO**. 2006, Journal of the American Ceramic Society.
19. **TAYLOR, G.F.** *US Patent No. 1,896,854*. 1,896,854 USA, 1933.
20. **CREMER, G.D.** *US Patent No. 2,355,954*. 2,355,954 USA, 1944.
21. **MUNIR, I.J. SHON and Z.A.** *Mater. Sci. Engin.* 1995.
22. **G. XIE, O. OHASHI, M. SONG, K. MITSUISHI and K. FURUYA.** *Appl. Surf. Sci.* 2005.
23. **W. M. GOLDBERGER B. MERKLE and D. BOSS,** *Adv. Powder Metall Particulate Mater* 6. 1994.
24. *Mater. Sci. Forum.* **TOKITA, M.** 1999, s. 308-311.
25. **GHAZALI, Mohd.** *Conventional Sintering Effects on the Microstructure and Electrical Characteristics of Low-Voltage Ceramic Varistor*. Rijeka : IntechOpen, 2018.
26. *Mater. Res.* **U. ANSELMi-TAMBURINI, J. E. GARAY, Z. A. MUNIR, A. TACCA, F. MAGLIA and G. SPINOLO, J.** 2004.
27. **U. ANSELMi-TAMBURINI, J. E. GARAY and Z. A. MUNIR.** 2005. *to be submitted*.
28. *Microwave sintering of ceramic materials*. **KARAYANNIS, V.** 2016. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. s. 1-7.
29. *Flash Sintering of Nanograin Zirconia in 5 s at 850°C*. **COLOGNA, Marco, Boriانا RASHKOVA a Rishi RAJ.** 2010, *Journal of the American Ceramic Society*.
30. *Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling*. **YU, Min, Salvatore GRASSO, Ruth MCKINNON, Theo SAUNDERS a Michael REECE.** 2017, *Advances in Applied Ceramics*, s. 24-60.
31. **GERMAN, R. M.** *Sintering Theory and Practise*. New York : Wiley, 1996. s. 482.
32. *The absence of plasma in "spark plasma sintering"* . **Dustin M. Hulbert, André Anders, Dina V. Dudina, Joakim Andersson, Dongtao Jiang et al.** 2008, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* .
33. *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. **Z. A. MUNIR*, U. ANSELMi-TAMBURINI.** 2006, *J MATER SCI* , s. 763-777.
34. **HUNTINGTON, H. B.** in *"Diffusion in Solids"*. [ed.] A.S. Norwick and J.J. Burton. New York : Academic Press, 1975. s. 306.
35. **Z. SHEN, M. JOHNSON, Z. ZHAO and M. NYGREN, J.** 2002, *Amer. Ceram. Soc.*, s. 85.
36. **L. A. STANCIU, V. Y. KODASH and J. R. GROZA.** 2001, *Metall. Mater. Trans.*
37. *Scripta Mater.* **Y. ZHOU, K. HIRAO, Y. YAMAUCHI and S. KANSAKI,** 2003, s. 48.

38. **D. J. CHEN and M. J. MAYO, J.** 1996, *Amer. Ceram. Soc.*, s. 79.
39. **J. R. FRIEDMAN, J. E. GARAY, U. ANSELMITAMBURINI and Z. A. MUNIR.** *Intermetallics* 12. 2004. s. 589.
40. *Acta Mater.* **J. E. GARAY, U. ANSELMITAMBURINI and Z. A. MUNIR.** 2003.
41. **M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg.** *Principles of Plasma Discharges.* New York : Wiley, 1994.
42. **Smirnov, B. M.** *Plasma Processes and Plasma Kinetics .* Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2007.
43. *Electric current activated/assisted sintering (ECAS).* **MAIZZA, Salvatore.** 2009, *Science and Technology of Advanced Materials*, s. 1-25.
44. *Amer. Ceram. Soc.* **J. JAMNIK and R. RAJ, J.** 1996, s. 193.
45. *Acta Mater.* **RAJ, A. K. PANNIKKAT and R.** 1999.
46. *Mater. Lett.* **G. SKANDAN, H. HAHN, B. H. KEAR, M. RODDY and W. R. CANNON,** 1994.
47. "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées" [Development, via compression, of electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces]. **Curie, Jacques a Curie, Pierre.** 1880, *Bulletin de la Société Minéralogique de France*, s. 90-93.
48. **Birkholtz.** *Crystal-field induced dipoles in heteropolar crystals – II. physical significance.* 1995.
49. **Safari, In A. a (eds.), E.K. Akdoğan.** *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications.* [aut. knihy] S. Trolier-McKinstry. *Crystal Chemistry of Piezoelectric Materials.* New York : Springer, 2008, 3.
50. **Trolier-McKinstry, S.** *Crystal Chemistry of Piezoelectric Materials.* New York : Springer, 2008.
51. **Repas, Robert.** *Sensor Sense: Piezoelectric Force Sensors.* *Machinedesigns.com.* [Online] 7. 2 2008. [Datum: 13. 4 2010.]
52. **Ikeda, T.** *Fundamentals of piezoelectricity.* Oxford : Oxford University Press, 1996.
53. **Birkholz, M.** *Crystal-field induced dipoles in heteropolar crystals – II. physical significance.* 1995.
54. **Heywang, Walter, Lubitz, Karl a Wersing, Wolfram, eds.** *Piezoelectricity : evolution and future of technology.* Berlin : Springer, 2008.
55. **Toney, James.** *Lithium Niobate Photonics.* s.l. : Artech House, 2015.
56. "Ferroelectric lithium tantalate—1. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C". **Abrahams, S.C a Bernstein, J.L.** 1967, *ournal of Physics and Chemistry of Solids.*
57. "Observation of nuclear fusion driven by a pyroelectric crystal". **B. Naranjo, J.K. Gimzewski & S. Putterman.** 2005, *Nature*, s. 1115–1117.
58. **VOHLÍDAL, Jiří, ŠTULÍK, Karel a JULÁK, Alois.** *Chemické a analytické tabulky. 1. vyd.* Praha : Grada Publishing, 1999.

59. An explanation of anomalous optical properties of topaz. **Akizuki, Mizuhiko, Hampar, Martin S. a Zussman, Jack.** 1979, *Mineralogical Magazine*, s. 237-241.
60. "Performance of Piezoelectric Ceramic Multilayer Components Based on Hard and Soft Lead zirconate titanate". **Andersen, B., a iní.** 2000, *Proceedings of Actuator*, s. 419–422.
61. "Pressure tuning of the morphotropic phase boundary in piezoelectric lead zirconate titanate". **Rouquette, J., a iní.** 2004, *Physical Review B*.
62. Sintering kinetics of (K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics densified by spark plasma sintering: Construction of master sintering curve. **C. A. Ribeiro, J. A. Eiras, and M. H. Lente.** 2019, *Ferroelectrics*, s. 80-88.
63. **Waugh, Mark.** Design solutions for DC bias in multilayer ceramic capacitors. 2010.
64. Ferroelectricity, Domain Structure and Phase Transitions of Barium Titanate. **Hippel, A. von.** 1950, *Reviews of Modern Physics*, s. 221-237.
65. **Wang, J., a iní.** Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. 2003.
66. **Uchino, K.** *Ferroelectric Devices*. New York : Marcel Dekker, Inc.: New York, 2000.
67. **F. Azough, M. Wegrzyn, R. Freer, S. Sharma, D. Hall.** 2011, *Journal of the European Ceramic Society*, s. 569–576.
68. *J. Am. Ceram. Soc.* **Xueyi Sun, Jinxia Deng, Jun Chen, and Ce. Sun and Xianran Xing.** 2009.
69. Spark plasma sintering of doped (K_xNa_{1-x})NbO₃ piezoceramics. **C. A. Souza, J. A. Eiras & M. H. Lente.** 2016, *Ferroelectrics*, s. 47-56.
70. Effect of the Domain Size on Local D₃₃ in Tetragonal (Na_{0.53}K_{0.45}Li_{0.02})(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃ Ceramics, ". **D.-T. Le, S.-J. Kwon, N.-R. Yeom, Y.-J. Lee, Y.-H. Jeong, M.-P. Chun, J.-H. Nam, J.-H. Paik, B.-I. Kim, and J.-H. Cho.,** 2013, *J. Am. Ceram. Soc.*, s. 174-178.
71. Nanodomains in KNN-Based Lead-Free Piezoelectric ceramics: Origin of Strong Piezoelectric Properties. **Yu Huan, Xiaohui Wang, Zhengbo Shen, Jingyong Kim, Huihua Zhou, and Longtu Li.** 2014, *J. Am. Ceram. Soc.*, s. 700-703.
72. Ceramic Injection Molding. **WANG, J. a M.J. EDIRISINGHE.** 2016, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*.
73. **K, Karkuszová.** Příprava keramických materiálů pro piezoelektrické aplikace [online]. [<http://hdl.handle.net/11012/192285>] Brno : VUT Brno FSI, 2020.
74. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **Chung-Ming Weng et. al.** 9, 2016, Zv. 5.
75. Piezoelectric Polymer and Paper Substrates; A Review. **Sappati, Kiran, a iní.** 2018.
76. Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion. **RIBEIRO, M.J., J.M. FERREIRA a J.A. LABRINCHA.** 2005, *Ceramics International*, s. 515-519.
77. Piezoelectric properties of Li, Sb, and Ta co-doped (K,Na)NbO₃ ceramics with fine grain size sintered by SPS method. **Li, Hui Zhang & Xiaohui Wang & Jian Fang & Yichi Zhang & Longtu.** 2013, *Springer Science+Business Media New*, s. 217-220.
78. **KINGERY, W. D.** *Sintering* '91. [ed.] A. C.D. Chaklader and J. A. Lund. 1992.

79. *Phys. Status Solidi A-Appl Mater Sci.* **J. Fang, X.H. Wang, R.Z. Zuo, T.Z.B. Tian, C.F. Zhong, L.T. Li.** 2011.
80. **CHVÍLA, Martin.** *Vysokorychlostní slinování keramických materiálů [online].* Brno, Česká republika : s.n., 20. 5 2019. bakalářská práce.
81. **GERMAN, Randall.** *Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase.* Boston : ButterworthHeinemann, 2014. s. 247-303.
82. **CARTER, C. B. and M. G. NORTON.** *Ceramic materials: science and engineering.* New York : Springer, 2007.
83. **BURKE, J. E.** *Ceramics and Civilization 1.* 1985.
84. "Crystal-field induced dipoles in heteropolar crystals – II. physical significance". **Birkholz, M.** 1995, *Z. Phys. B*, s. 333-340.
85. "Cold atomic collisions: coherent control of penning and associative ionization". **Arango, C. A., Shapiro, M. a Brumer, P.** 2006, *Phys. Rev. Lett.*, s. 97 (19).
86. **A. Anders.** *From Fractal Spots to Energetic Condensation.* New York : Springer, 2008.